

UNIVERSITÉ DE LYON

FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE - N°195

Travail du Laboratoire de Pharmacie et de Pharmacologie
de l'Université de Lyon

Application de la Méthode Nitro-Perhydrique au Dosage du Soufre

THÈSE

POUR LE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

SECTION DE PHARMACIE

présentée et soutenue publiquement devant la Faculté de Médecine et de Pharmacie

le 11 Avril 1934

PAR

Pierre LAFORET

Né le 15 Décembre 1908, à ROANNE (Loire)



LYON

BOSC Frères, M. & L. RIOU

IMPRIMEURS-ÉDITEURS

42, Quai Gailleton, 42

1934

**APPLICATION
DE LA MÉTHODE NITRO-PÉRHYDRIQUE
AU DOSAGE DU SOUFRE**



Digitized by the Internet Archive
in 2026

UNIVERSITÉ DE LYON

FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE - N° 195

Travail du Laboratoire de Pharmacie et de Pharmacologie
de l'Université de Lyon

Application de la Méthode Nitro-Perhydrique au Dosage du Soufre

THÈSE

POUR LE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

SECTION DE PHARMACIE

présentée et soutenue publiquement devant la Faculté de Médecine et de Pharmacie

le 11 Avril 1934

PAR

Pierre LAFORET

Né le 15 Décembre 1908, à ROANNE (Loire)



LYON

BOSC Frères, M. & L. RIOU

IMPRIMEURS-ÉDITEURS

42, Quai Gailleton, 42

—
1934

PERSONNEL DE LA FACULTE

Doyen honoraire M. L. HUGOUNENQ.
 Doyen M. J. LEPINE.
 Assesseur M. A. MOREL.

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. ROQUE, LANNOIS, HUGOUNENQ, ROCHET
 BARRAL, ROLLET, DOYON.

PROFESSEURS

Cliniques médicales	MM. PIC.
Cliniques chirurgicales.....	PAVIOT.
Clinique obstétricale et Accouchements.....	TIXIER.
Clinique ophtalmologique	BERARD.
Clinique des maladies cutanées et syphilitiques.....	VORON.
Clinique neurologique et psychiatrique.....	BONNET.
Clinique des maladies des enfants	NICOLAS.
Clinique des maladies des femmes.....	LEPINE (J.).
Clinique d'oto-rhino-laryngologie	MOURIQUAND.
Clinique des maladies des voies urinaires.....	VILLARD.
Clinique chirurgicale infantile et orthopédie.....	COLLET.
Clinique et prophylaxie de la tuberculose.....	GAYET.
Physique biologique, Radiologie et Physiothérapie.....	NOVÉ-JOSSERAND.
Chimie biologique et médicale.....	COURMONT.
Chimie organique et Toxicologie.....	CLUZET.
Matière médicale et Botanique.....	FLORENCE.
Parasitologie et Histoire naturelle médicale.....	MOREL.
Anatomie	MANCEAU.
Histologie	GUIART.
Physiologie	LATARJET.
Pathologie externe	POLICARD.
Pathologie interne	HERMANN.
Pathologie et Thérapeutique générales.....	LERICHE.
Anatomie pathologique	FROMENT.
Chirurgie opératoire	CADE.
Médecine expérimentale et comparée et bactériologie.....	FAVRE.
Médecine légale	PATEL.
Hygiène	ARLOING (F.).
Thérapeutique	Etienne MARTIN.
Pharmacie et Pharmacologie.....	ROCHAIX.
Hydrologie thérapeutique et climatologie.....	SAVY.
	LEULIER.
	PIERY.

PROFESSEURS TITULAIRES SANS CHAIRE

Chargé d'un cours de Propédeutique de gynécologie.....	MM. CONDAMIN.
Chargé d'un cours d'Anatomie médico-chirurgicale.....	THEVENOT (Léon).
Chargé d'un cours d'Embryologie.....	NOEL.

CHARGÉS DE COURS COMPLÉMENTAIRES

Chirurgie expérimentale.....	MM. TAVERNIER.
Stomatologie	PONT.

AGRÉGÉS

MM.	MM.	MM.	MM.
MAZEL	WERTHEIMER	EPARVIER	CREYSEL
DUMAS	GATE	GUILLEMINET	DE ROUEMONT
DUFOUT	DECHAUME	MORENAS	PAUPERT
DEVIC	BERNHEIM	REBATU	RAVAULT
GABRIELLE	POLLOSSON	REVOL	PIGEAUD
MARTIN (Joseph)	CHAMBON	ENSELME	PONTHUS
ROCHET (Ph.)	CIBERT	SEDALLIAN	MALMEJAC

EXAMINATEURS DE LA THESE

MM. LEULIER, *président*; MANCEAU, *assesseur*,
 CHAMBON et REVOL



La Faculté de médecine de Lyon déclare que les opinions émises dans les dissertations qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs, et qu'elle n'entend leur donner ni approbation ni improbation.

A LA MÉMOIRE DE MON GRAND-PÈRE

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

A MA MÈRE

A MA TANTE

A TOUTE MA FAMILLE

A MES AMIS

A MON MAÎTRE ET PRÉSIDENT DE THÈSE

MONSIEUR LE PROFESSEUR A. LEULIER

Professeur de Pharmacie et Pharmacologie

Chevalier de la Légion d'Honneur

A MES JUGES :

MONSIEUR LE PROFESSEUR P. MANCEAU

Professeur de Matière Médicale et Botanique

Professeur Agrégé du Val de Grâce

Chevalier de la Légion d'Honneur

MONSIEUR LE PROFESSEUR AGRÉGÉ M. CHAMBON

Pharmacien-Chef de l'Hôpital de Grange-Blanche

MONSIEUR LE PROFESSEUR AGRÉGÉ L. REVOL

Pharmacien-Chef des Asiles du Rhône

Avant-propos

Au début de ce travail nous voulons tout d'abord exprimer nos sentiments reconnaissants à nos maîtres de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Lyon. M. le Professeur Leulier nous a accueilli dans son laboratoire avec la plus grande bienveillance. Il nous fait aujourd'hui l'honneur de présider notre jury. Nous sommes heureux de lui exprimer notre profonde gratitude avec notre respectueuse admiration.

M. le Professeur Manceau, en nous faisant l'honneur d'être notre juge, nous donne une nouvelle preuve de l'intérêt qu'il nous a sans cesse témoigné au cours de nos études. Qu'il veuille bien accepter nos sentiments de très respectueuse reconnaissance.

Nous ressentons vivement l'honneur que nous fait M. le Professeur agrégé Chambon en acceptant de juger notre travail. Nous l'en remercions très respectueusement.

Nos remerciements vont aussi à M. le Professeur agrégé Revol. En faisant partie de notre jury il nous renouvelle la sympathie qu'il nous a toujours témoigné. Nous l'assurons de notre bien sincère reconnaissance.

Nous ne saurions oublier l'aide amicale des chimistes et de nos bons camarades du laboratoire de l'hôpital Desgenettes.

Nous garderons de tous le meilleur souvenir.

APPLICATION DE LA MÉTHODE NITRO-PERHYDRIQUE AU DOSAGE DU SOUFRE

Introduction

Le dosage du soufre dépend de l'état d'oxydation où il se trouve.

Les méthodes iodométriques le dosent à l'état de SO^2 et à l'état de SH^2 .

Sous forme de SO^4 on le dose, soit volumétriquement en mesurant par un alcali la quantité d'acide sulfurique, soit gravimétriquement en l'amenant à l'état de sulfate de baryte en milieu légèrement chlorhydrique par une solution diluée de chlorure de baryum, et, en le pesant après lavage du précipité et calcination en creuset de quartz ou de platine.

Nous n'envisagerons que les cas où l'on se propose de doser le soufre total.

Pour cela il faut amener le soufre des combinaisons très diverses où il se trouve engagé, à un état uniforme où son dosage soit facile.

On peut soit réduire et doser le soufre total à l'état de SH^2 , soit oxyder et doser à l'état de SO^4H^2 .

Plusieurs méthodes par réduction permettent d'arriver à des résultats très précis. Cependant, on em-

ploie surtout l'oxydation, et pour le dosage de $\text{SO}^4 \text{H}^2$, de préférence la méthode gravimétrique, bien que dans ces dernières années en particulier, d'autres méthodes précises aient été mises au point.

Le plus difficile est d'amener le soufre à l'état de $\text{SO}^4 \text{H}^2$. Ce métalloïde est en effet engagé dans des combinaisons qui se comportent de façon très différente au cours de l'oxydation.

Certaines sont faciles à oxyder, d'autres ne peuvent l'être que par la combinaison de moyens énergiques. D'autres, volatiles, se dégagent et échappent au dosage. Il en est qui provoquent des réactions violentes et même des explosions.

On peut dire qu'il n'y a pas de méthode absolument générale pour oxyder le soufre dans tous les états où on le rencontre.

Il faut souvent soit faire varier les oxydants eux-mêmes, soit les proportions, soit la pression ou la température, si l'on veut avoir des résultats satisfaisants.

Lorsque le soufre est enfin à l'état de $\text{SO}^4 \text{H}^2$, les difficultés ne sont pas encore éliminées. Divers ions métalliques, notamment, peuvent contrarier la précipitation lorsque le dosage se fait gravimétriquement, et divers facteurs peuvent de même gêner l'application des méthodes volumétriques.

Nous nous proposons de donner un aperçu, dans un premier chapitre, de diverses méthodes d'oxydation du soufre d'une part, et d'autre part, de plusieurs méthodes de dosage de $\text{SO}^4 \text{H}^2$, avant de faire dans un deuxième chapitre l'exposé de nos recherches au sujet de la méthode nitro-perhydrique.

CHAPITRE PREMIER

Résumé des principales méthodes de dosage du soufre utilisées depuis 1907

A. — Obtention de l'acide sulfurique

On peut opérer l'oxydation :

- I. — Par voie sèche.
- II. — Par voie humide.
- III. — En combinant les deux voies.
- IV. — En utilisant un phénomène physique.

I. — MÉTHODES PAR VOIE SÈCHE.

Méthodes réalisant l'oxydation en présence d'oxygène gazeux.

Plusieurs méthodes obtiennent SO_4H^2 par l'action conjuguée d'une haute température et de l'oxygène sous pression.

Méthode de Berthelot-Malher

L'opération se fait dans des appareils dérivés de la bombe calorimétrique de Berthelot et Vieille. L'objet

principal de ces bombes calorimétriques est, comme leur nom l'indique, la mesure des quantités de chaleur, leur rôle est important dans l'étude des réactions de la chimie pure, aussi bien que dans les recherches industrielles; essai des combustibles notamment. Elles peuvent servir également au dosage des produits combustibles du soufre en particulier en disposant pour les recueillir des réactifs appropriés.

On a construit des modèles très variés, nous nous bornerons à décrire une de celles qui est en usage à l'heure actuelle, la bombe de Malher, très employée dans les laboratoires industriels.

C'est une sorte d'obus en acier où se trouve disposé dans une nacelle, une masse connue du corps à étudier. Le couvercle de l'obus s'assujétit à vis et porte un robinet à pointeau qui permet l'introduction de l'oxygène comprimé à l'intérieur de l'obus.

L'inflammation du corps se fait au moyen d'une petite spirale de platine en contact avec lui et amenée au rouge par un courant électrique. SO_4H^2 est recueilli dans une petite quantité d'eau. La quantité de chaleur dégagée étant très grande, il faut refroidir l'appareil en le maintenant dans l'eau.

Berthelot (1) avait imaginé la méthode pour la détermination des chaleurs de combustion des corps. Il l'applique à l'analyse élémentaire organique, en particulier au dosage du soufre.

Il suffit dans ce dernier cas de disposer un peu d'eau pour le dosage du soufre.

Cette méthode est employée par Malher (2) et par de nombreux auteurs.

Les bombes calorimétriques employées sont différentes mais le principe est le même. Ces méthodes ont l'avantage d'être rapides et permettent d'obtenir SO_4H^2 dans un milieu peu riche en sels alcalins.

Dans le cas où l'on pratique le dosage gravimétrique, cette absence de sels alcalins a son avantage, car nous verrons que ceux-ci peuvent nuire à sa précision.

Cette méthode déjà ancienne continue d'avoir d'une façon générale la confiance des chimistes.

E. Garelli et B. Saladini (3) ont oxydé par cette méthode le soufre des sulfonal, thiophène, thiosemicarbazide ; ils ont obtenu des résultats tout à fait satisfaisants qui leur ont démontré la sûreté de cette méthode si employée pour l'analyse des combustibles.

Holliger (4) a comparé les résultats obtenus pour le dosage du soufre dans le charbon par la méthode au peroxyde de Na, par la méthode à la magnésie et au carbonate de soude d'Eschka, et la méthode de la bombe calorimétrique ; il trouve que cette dernière est la meilleure. Il conseille une bombe à revêtement de platine.

J.-C. King et H.-E. Crossley (5) déclarent que la méthode de la bombe calorimétrique est capable de donner des résultats très sûrs dans le dosage du soufre des combustibles, à condition toutefois de l'adapter à chaque type de combustible.

R. de Fazi (6) fait des dosages comparatifs de soufre

dans les combustibles liquides, il emploie la méthode de la bombe à oxygène pour les huiles lourdes de pétrole en particulier.

Cette méthode de la bombe est par contre critiquée par *R. Lauzmann* pour les charbons bitumineux et cokes où elle donnerait des résultats variables.

M.-V. Borodulin (7) a trouvé que les résultats du dosage du soufre par la bombe calorimétrique sont légèrement plus bas, que ceux donnés par la méthode d'Eschka. Toutefois la différence est si petite que l'auteur emploie tout de même la bombe calorimétrique (pour le charbon en particulier).

La combustion dans l'oxygène sous pression, réalisée par les méthodes que nous venons d'indiquer, ne suffit pas dans beaucoup de cas, à minéraliser totalement le soufre. Il faut mélanger la prise d'essai avec des corps riches en oxygène, peroxydes, oxydes, carbonates, nitrates, pour transformer intégralement le soufre présent en SO_4H^2 .

S.-W. Parr (8) combine l'action du milieu oxydant de la bombe calorimétrique de son invention avec celle du peroxyde de sodium Na_2O_2 . Après de nombreuses expériences il considère ce corps comme l'un des meilleurs oxydants; il préfère l'employer en vase clos.

A l'air libre, la fusion se fait avec une trop grande violence et le récipient est attaqué d'une façon assez appréciable. De plus, en opérant en vase clos, il est possible de régler les réactifs de façon à avoir une fusion tranquille.

On doit naturellement refroidir afin de prévenir l'attaque de la paroi métallique et la dissolution de sels qui pourrait gêner l'oxydation et le dosage ultérieur.

La méthode de Parr est très générale, mais dans beaucoup de cas, il faut renforcer l'action du peroxyde de sodium par d'autres produits.

Ainsi pour les pyrites de fer et de cuivre on emploie 10 gr. de peroxyde de sodium, 0,5 gr. de chlorate de potasse, 0,5 gr. d'acide benzoïque.

D'une façon générale on fait un mélange soigneux en enfermant prise d'essai et mélange oxydant dans la bombe, après avoir agité, on l'immerge dans l'eau pour éviter l'attaque des parois. Le dégagement de chaleur au sein du mélange est considérable.

Le temps d'oxydation est de deux ou trois minutes, on ouvre et on transfère quantitativement le produit de la fusion dans un bécher où on détruit l'excès de peroxyde de sodium.

On opère sur une prise d'essai de 0 gr. 25, l'opération totale dure 10 ou 15 minutes. L'auteur cite des chiffres pour prouver que la rapidité de la méthode ne nuit pas à son exactitude.

Dans les pyrites arsenicales, il trouve des résultats plus élevés et constants que par la méthode classique de Lunge : 29 gr. 32 pour 100, 28,52 par la technique de Lunge.

Pour le charbon et le coke, il a de meilleurs résultats que lorsqu'il emploie la méthode d'Eschka. Dans ce cas la prise d'essai doit être de 0 gr. 50 et on n'emploie pas l'acide benzoïque.

Pour le caoutchouc, que l'on aura soin d'amener à

l'état de division prescrit par l'auteur, on partira de 0,10 à 0,20 et le mélange oxydant comprendra 10 gr. de peroxyde de sodium, 0 gr. 50 de chlorate de potasse, 0 gr. 30 seulement d'acide benzoïque.

Dans les substances organiques la méthode de l'auteur serait supérieure à la méthode de Carius. On emploie pour 0 gr. 20 de produit soufré 0 gr. 3 d'acide benzoïque, 0 gr. 50 de chlorate de potasse et 10 gr. de peroxyde de Na.

Pour certains composés carbonés, l'auteur donne la formule d'un mélange oxydant sensiblement différent : 5 parties d'acide borique finement pulvérisé, 4 de nitrate de potassium en poudre, 1 partie de poudre de magnésium. On emploie 1 à 2 gr. de ce mélange pour 10 gr. de peroxyde de Na et 0,3 à 0,5 de composé carboné.

Un certain nombre d'autres méthodes réalisent l'oxydation dans un simple tube à combustion.

L'inconvénient de la bombe de Berthelot est de ne pas permettre l'oxydation de grandes quantités de substance, c'est pourquoi ce chimiste a imaginé une autre technique pour le dosage du soufre, qu'il a appliqué aux produits végétaux, en collaboration avec *André* (9).

Le principe en est simple : faire brûler la substance dans un courant d'oxygène et faire passer les gaz de la combustion sur une colonne de carbonate de soude ou de potasse portés au rouge sombre.

Cette méthode fut imaginée par *M. Berthelot* en 1858, lors de ses recherches sur les corps gras, pour

doser le soufre et le phosphore qu'il avait rencontrés chez certains corps gras complexes.

La prise d'essai desséchée à 100° est placée dans une longue nacelle de platine, faite avec une feuille repliée de ce métal.

On opère dans un tube de verre dur, à une température voisine du rouge, quoique insuffisante pour fondre le carbonate alcalin et même pour déterminer sa réaction au contact du verre du tube. Ce point est tout à fait essentiel, on vérifie d'ailleurs par une épreuve à blanc faite sur le même lot de tubes, qu'il ne se produit pas de sulfates dans les mêmes conditions.

Pour obtenir le carbonate de soude dans un état convenable à ce genre d'analyse, on peut se servir avec avantage des bicarbonates très purs du commerce. En les chauffant avec ménagement dans un creuset d'argent on obtient aisément du carbonate de soude pur et anhydre, l'un et l'autre sous une forme poreuse très convenable. On en vérifie la pureté soit en chauffant au rouge 25 à 30 gr. dans un tube de verre dur pareil à celui des analyses, au sein d'un courant d'oxygène, soit en mélangeant ce même poids intimément avec quelques grammes de chlorate de potasse et projetant le mélange dans un creuset de platine chauffé au rouge.

On ne doit pas obtenir la plus légère trace de sulfate après l'une ou l'autre opération ; cette épreuve est essentielle.

Quand le produit est complètement brûlé, on prolonge le courant d'oxygène encore quelque temps en

maintenant une température élevée de façon à transformer en sulfates les sels alcalins sulfurés formés tout d'abord sous l'influence des carbonates alcalins. Cela fait, on laisse refroidir le tube, on en dissout le contenu dans une grande quantité d'eau, on a ainsi une solution qui contient tout le soufre à l'état de SO_4H^2 .

Ce procédé est très sûr; il ne donne pas lieu à des pertes comme les incinérations à l'air libre. Il donne une oxydation totale. D'après les auteurs, cette méthode serait bien supérieure aux méthodes par voie humide, même les plus énergiques, qui n'oxydent pas, du moins dans les conditions ordinaires de pression et de durée de réaction, certains composés organiques du soufre : taurine, cystine, acides sulfonés.

Berthelot (10) a, quelques années après, étudié systématiquement la répartition du soufre dans quelques végétaux. Il a mis en lumière les erreurs qui avaient été commises en dosant le soufre dans les cendres végétales. Ses recherches ont porté notamment sur la mercuriale annuelle. Dans l'incinération il y a perte des $\frac{2}{3}$ du soufre, une partie du soufre engagé dans des combinaisons organiques a formé des composés volatils ; d'autre part, $\frac{1}{3}$ du soufre préexistant dans les sulfates isolables à froid a été perdu au cours de l'incinération. Pour que l'incinération simple fournisse des résultats exacts, il faudrait que la combustion ait lieu à la fois et du commencement à la fin en présence d'un excès d'oxygène, qu'elle fut totale pendant toute la durée de l'opération, enfin, qu'elle eût lieu à une température suffisamment haute et, avec le concours d'une proportion d'alcali, capable de chan-

ger en sulfate la totalité du soufre. Si la température n'est pas assez élevée le soufre pourra s'échapper en partie sous la forme de composés volatils préexistants dans la plante ou susceptibles de se former par la décomposition des principes immédiats. Cette cause d'erreur existe particulièrement pour les essences et autres composés sulfurés. D'autre part, si l'oxygène fait défaut à une température plus haute, le soufre peut s'échapper en partie à l'état d'éléments libres ou de combinaisons non peroxydées, telles que l'acide sulfureux, ou bien encore à l'état d'acide sulfureux anhydre ou hydraté (en raison de la formation simultanée de l'eau dans la combustion des matières organiques). En outre ces acides seront susceptibles soit d'être volatilisés, soit d'être réduits par C et H, soit enfin de réagir à chaud, chacun sur les sels formés par l'autre. Des déplacements analogues s'effectuent même au rouge et avec le concours de la vapeur d'eau par l'action de l'acide silicique et même dans quelques mesures de l'acide carbonique.

Ces dernières années, *M. Hinglais* (11) a publié une méthode d'oxydation pour le dosage du soufre dans les plantes, terres, engrais, qui est analogue à celle que nous venons de décrire. Elle utilise l'action de l'oxygène, d'un excès de carbonate de soude et de la chaleur au rouge sombre, mais au lieu de faire passer les produits de la combustion sur une colonne de carbonate de soude, Hinglais fait arriver l'oxygène sous pression fourni par un obus d'officine sur le mélange du produit soufré avec du carbonate de soude en présence d'un grand excès de ce carbonate.

Il importe de ne pas dépasser la température du rouge sombre, certains verres cédant du soufre à cette température. On fera une détermination à blanc pour vérifier l'absence de soufre des réactifs et du matériel d'oxydation.

A. *Krieger* (12) dose le soufre des matières organiques en combinant l'action d'une haute température, d'un courant d'oxygène d'une spirale de cuivre et de silice chauffée au rouge. 0 gr. 5 à 1 gr., suivant la teneur en soufre, sont chauffés dans un courant d'oxygène, une spirale de cuivre chauffée au rouge est placée devant la nacelle contenant la substance, les gaz de la combustion passent sur de la silice chauffée au rouge occupant une certaine longueur dans le tube à combustion. La substance est brûlée à la plus basse température possible. SO^1H^2 est absorbé dans une quantité mesurée de solution titrée de soude.

Cette méthode est juste à 0,02 % près en contrôlant par la méthode d'Eschka, dont toutes les causes d'erreur ont été soigneusement considérées et en pratiquant dans la solution d'absorption le dosage de SO^1H^2 par deux méthodes différentes. L'auteur signale qu'un peu de soufre reste dans les cendres de végétaux particulièrement riches en chaux et magnésie, et que, pour les corps riches en soufre, dont il faut prendre une importante prise d'essai, on a avantage à s'adresser à d'autres techniques.

A. *Vita* (13) oxyde dans d'excellentes conditions le soufre du fer, de l'acier, des combustibles et des sco-

ries en chauffant simplement dans un courant d'oxygène en s'aidant d'une haute température : 1.200° pour le fer et l'acier, 1.350° pour les combustibles et les scories. Quand il y a du sulfate de calcium, 45 minutes sont nécessaires. Le soufre des sulfates alcalins et du sulfate de baryte n'est pas obtenu. S'il y a production de soufre libre pendant l'oxydation, les produits de la combustion doivent passer à travers un tube capillaire chauffé.

F. Foerster et J. Probst (14) mélangent une partie de prise d'essai avec deux parties du mélange d'Eschka dans une nacelle qui peut être mise dans un court tube à combustion et brûlent lentement dans un courant d'oxygène. L'extrémité du tube est connectée avec un flacon laveur contenant de l'eau oxygénée et de l'ammoniaque pour empêcher des traces de composés soufrés de s'échapper. On achève l'oxydation en mélangeant les contenus de la nacelle et du flacon laveur et en portant à l'ébullition. Cette méthode s'applique à la lignite et à certains charbons.

Ivan Marek (15) fait brûler la substance soufrée dans un courant d'oxygène humide, et absorbe les gaz acides dans une solution à 2 % d'eau oxygénée, SO^4H^2 est dosé après avoir chassé l'excès d'eau oxygénée.

G. V. Lernerman (16) procède de la façon suivante : il mêle la prise d'essai broyée avec un tiers de son poids d'un mélange d'une partie de carbonate de soude et deux de bioxyde de manganèse, fait passer de l'oxygène pur sur le mélange et chauffe fortement.

Brugelmann (17) brûle la substance dans un courant d'oxygène et fait passer les produits de la combustion sur de la chaux ou de la chaux sodée portée au rouge. C'est une méthode analogue à la méthode de *Berthelot*, elle donne de bons résultats ; naturellement des essais à blanc doivent être faits.

Cette méthode est signalée dans plusieurs éditions du traité de chimie quantitative de *R. Frésenius* et longuement décrite dans le traité d'analyse organique de *Meyer*.

L. Haraut (18) emploie pour le graphite la même technique que *Swoboda* pour le fer et l'acier ; combustion de la substance dans un courant d'oxygène et passage des gaz de combustion sur une spirale d'oxyde de cuivre.

Meyer (17), dans son traité d'analyse organique, signale encore une méthode d'oxydation par chauffage en présence de CuO et chromate de plomb et d'un double courant d'oxygène fourni par la décomposition du permanganate de potassium.

Depuis plusieurs années déjà les chimistes ont fait appel aux catalyseurs pour pratiquer l'oxydation des divers éléments. Ces corps ont le précieux avantage d'agir d'une façon purement physique et de ne pas surcharger le milieu réactionnel d'oxyde ou de sels qui peuvent gêner le dosage ultérieur de SO^4H^2 .

Meyer (17), dans son traité d'analyse quantitative, souligne que *Dennstedt* est le premier chimiste qui ait établi irréfutablement qu'en présence d'un excès d'oxygène il suffit d'une très faible quantité de platine ou de paladium soit en forme de fils, soit à l'état de quartz de platine et de quelques morceaux de bioxyde de plomb convenablement chauffé pour oxyder intégralement le carbone, hydrogène, azote et soufre des composés organiques.

La technique de *Dennstedt* et *Hassler* est exécutée dans un tube de quartz avec, au milieu du tube, du quartz de platine pur ou une étoile de platine chauffée en flamme oxydante. A l'avant on place des nacelles de porcelaine garnies de bioxyde de plomb ou d'argent moléculaire chauffées à 300°. La substance qui se trouve à l'arrière du tube est transformée progressivement à l'état gazeux à l'aide de la flamme éclairante d'un bunsen. Il faut qu'il y ait toujours un excès d'oxygène ; la difficulté réside dans l'équilibration du courant d'oxygène et de la transformation gazeuse. Un dispositif particulier permet de faire la transformation gazeuse dans un tube extérieur au tube de combustion. Cette méthode donne des résultats tout à fait satisfaisants.

Marek, au lieu de platine, propose l'emploi du CuO , mais d'après *Meyer* il n'y aurait pas avantage à le faire.

J. A. A. Auzies (19) propose, pour doser le soufre dans les substances organiques, de brûler la substance dans un courant d'oxygène en présence de coton ou

d'amianté au thorium. Ce catalyseur est obtenu en trempant le coton dans une solution de sel de thorium, le plongeant dans l'ammoniaque et l'enflammant. Les gaz soufrés sont recueillis sur du bioxyde de plomb. La substance et le bioxyde de plomb sont placés dans deux nacelles spéciales qui s'adaptent dans le tube à combustion.

F. Pregl (17) a imaginé pour les éléments organiques, notamment pour le soufre, toute une série de méthodes qui permettent de doser ces éléments avec des prises d'essais minimales.

Les avantages de ces micro-techniques sont nombreux, d'abord économie de substance, de réactifs, de temps ; de plus, les dangers auxquels on est exposé en opérant dans les conditions ordinaires, risques de projections, de bris d'appareils, sont extrêmement réduits, étant donné les petites quantités de substance et de réactifs employés.

Par contre, ces méthodes demandent un soin plus grand que les méthodes ordinaires, et la question de la pureté des réactifs et de leur contamination en cours d'expérience est primordiale.

On doit avant tout avoir une balance sensible au $1/500^{\circ}$ de milligramme pour des charges de 10 et 20 grammes.

La manipulation de cet appareil est décrite de façon très précise par l'auteur. Le tube épais où se fait l'oxydation (bombe micro-chimique) est construit de façon à permettre à l'eau de lavage du tube à combustion de s'écouler très lentement : le diamètre

d'une des extrémités est étiré en pointe capillaire, au second tiers du tube il y a un rétrécissement. La partie ainsi séparée est remplie de fragments de porcelaine pure, dans le tube sont disposées des étoiles de platine.

Après nettoyage soigneux des appareils par lavage aux acides, à l'eau et à l'alcool et imprégnation bien complète des fragments de porcelaine par du perhydrol ou eau oxygénée concentrée on introduit la substance pesée dans une nacelle de platine parfaitement propre (lavage à l'acide azotique), à l'aide d'une pince de platine, on veille à ne pas mettre trop près des étoiles de platine.

A partir de ce moment on tient le tube horizontalement. On porte les étoiles de platine au rouge vif à l'aide d'un brûleur à papillon.

La combustion se fait dans un courant d'oxygène purifié dont la vitesse est réglée à trois bulles par deux secondes à travers le flacon laveur ; on chauffe doucement de façon à ce qu'il y ait distillation lente de la substance par-dessus les étoiles de platine. On continue de faire passer un moment après l'achèvement de la combustion. On laisse refroidir, on remplit le tube d'eau jusqu'au-dessus du rétrécissement, on la laisse s'écouler d'elle-même, puis on souffle dans le tube et répète cette opération deux fois encore. On transvase alors dans une capsule où se fait le dosage.

L. Bermejo y Vida (20) a essayé 20 catalyseurs, mais aucun ne lui a paru aussi satisfaisant que les morceaux de platine recommandés par Pregl. Il a

essayé avec *Rancano* (21) d'établir s'il existait une relation entre les états du soufre dans la matière organique et la composition du catalyseur, mais leurs expériences ne leur ont pas permis de tirer de conclusions à ce sujet.

On peut encore oxyder le soufre en conjuguant l'action de la chaleur et de corps cédant facilement leur oxygène, tels que les oxydes, hydrates, carbonates alcalins, alcalino-terreux ou de métaux voisins, zinc et magnésium.

On opère généralement dans des creusets métalliques ; les méthodes de cette sorte sont nombreuses, d'un usage plus courant et d'une mise en œuvre plus facile que les méthodes utilisant l'oxygène sous pression.

Une des plus anciennes est la méthode de *Liebig-Dumesnil* (22), qui se pratique ainsi : dans une capsule d'argent ou de nickel assez grande, on met quelques morceaux d'hydroxyde de potassium, ainsi qu'un peu de salpêtre (environ $1/8$ de la potasse employée), que l'on fait fondre après y avoir ajouté quelques gouttes d'eau, après refroidissement on y introduit la substance finement pulvérisée et chauffe jusqu'à commencement de fusion. On peut alors diviser la substance en la remuant avec une spatule d'argent et de nickel. En chauffant de plus en plus fort, tout en

évitant les projections, on arrive facilement à obtenir la masse qui au début était noircie par des dépôts de charbon à l'état incolore. Si ceci ne se produisait pas assez rapidement, on ajouterait encore un peu de salpêtre progressivement par petites portions. En refroidissant, le liquide incolore se prend en une masse solide que l'on recouvre d'eau et que l'on dissout à chaud.

On fera naturellement un essai à blanc au sujet de la teneur possible en soufre des réactifs.

Cette méthode, très satisfaisante, s'applique particulièrement au dosage du soufre dans les produits non volatils qui en contiennent peu.

La méthode de *Kolbe* (22) s'applique au contraire aux substances riches en soufre. La technique est la suivante : dans la partie postérieure d'un tube à combustion, fermé à un bout, long de 40 à 45 centimètres, on met une couche de 7 à 8 centimètres d'un mélange intime de 8 parties de CO_3Na^2 pur anhydre avec une partie de chlorate de potasse pur, par-dessus la substance sulfurée, pesée, puis de nouveau 7 à 8 centimètres du même mélange, on mêle intimement matière et sel, on achève de remplir avec du carbonate de sodium ou de potassium, auquel on a ajouté un peu de chlorate. On détermine un canal le long du tube, chauffe le tube à combustion en commençant par la partie antérieure. Avec des matières très carburées, il est bon de mettre au fond du tube quelques morceaux de chlorate de potasse pur pour brûler tout le charbon et transformer complètement en sulfate les composés de

potasse et d'acides inférieurs du soufre qui pourraient se produire.

On emploie toujours ces méthodes anciennes, plus ou moins modifiées, elles permettent d'arriver à des résultats très exacts pour un très grand nombre de corps.

V. C. Butironi (23) oxyde le soufre du caoutchouc brut ou vulcanisé en utilisant le procédé que voici : il fond environ 20 grammes de potasse pure dans un creuset d'argent, ajoute 0 gr. 2 à 0 gr. 5 de substance finement amincie ou en feuilles minces. On doit veiller à ce que chaque particule soit immédiatement couverte avec KOH, afin qu'il n'y ait pas de soufre libre qui échappe. Maintenir en fusion et remuer avec une spatule d'argent jusqu'à complète destruction ; ensuite ajouter environ 5 grammes de nitrate de potasse par petites portions successives et chauffer en agitant constamment, jusqu'à éclaircissement du liquide. Refroidir ensuite, faire bouillir le creuset et son contenu avec de l'eau. La solution contient le soufre du caoutchouc à l'état de SO^4H^2 .

Karaoglánov, P. Dimitrov et M. Dimitrov (24) oxydent le soufre des pyrites en les fondant avec du carbonate de sodium et du nitrate de potassium.

Binder (25) insiste sur la nécessité de mélanger soigneusement le carbonate de sodium et le nitrate de potassium du mélange oxydant pour avoir des résultats satisfaisants.

M. Jarach (26) obtient de très bons résultats pour le dosage du soufre dans les terres en employant nitrate de potassium et carbonate de sodium, et emploie cette méthode de préférence à celles au peroxyde de sodium recommandées par *Mac Intire* et très en usage aux Etats-Unis.

G. Thurnauer (27) obtient intégralement à l'état de SO^4H^2 le soufre des bronzes et laitons en traitant une prise d'essai amenée à un état de division convenable, débarrassée des particules de fer par un aimant, avec 4 grammes de chlorate de potassium et 2 grammes de carbonate de sodium, chauffant, après avoir soigneusement mélangé, doucement d'abord, fortement ensuite, dans un creuset de fer forgé. La masse refroidie est mise à digérer avec de l'eau sur une partie aliquote de laquelle on pratiquera le dosage de SO^4H^2 .

Plusieurs chimistes emploient le peroxyde de sodium, oxydant très énergique, en lui associant divers autres corps oxygénés, carbonates, chlorates, nitrates.

W. W. Skinner (28) recommande, pour l'analyse des constituants inorganiques des plantes, la méthode suivante : 1 gr. 5 à 2 grammes de produits sont placés dans un creuset de nickel de 100 cc. environ, mouillé avec 2 cc. d'eau. On mélange parfaitement en employant une tige de nickel ou de platine. On ajoute 5 grammes de carbonate de sodium pur anhydre et on mélange. Ensuite, et par petites quantités, du peroxyde de Na, on laisse quelques instants, puis on mélange avec soin la charge après chaque

addition, on continue jusqu'à ce que le mélange devienne presque sec et entièrement granuleux, ce qui nécessite environ 5 grammes de peroxyde. On place le creuset sur une flamme à alcool (pour éviter le soufre apporté par le gaz d'éclairage) basse ou autre flamme sans soufre, et on chauffe avec soin en remuant de temps en temps jusqu'à fusion. Après fusion, on laisse refroidir le creuset, on couvre la masse solidifiée avec une couche de peroxyde de 0 cm. 5, chauffe graduellement et finalement à pleine flamme jusqu'à complète fusion, en faisant tourner le creuset de temps en temps, pour mettre les particules restant sur les parois en contact avec le mélange oxydant. On laisse sur la lampe dix minutes après fusion complète. On refroidit le bécber, on entraîne le contenu dans de l'eau où l'on dose SO_4H^2 .

Cette méthode a été essayée sur les graines de cotonnier et de moutarde blanche, en même temps que d'autres méthodes usuelles. Les résultats ayant parfaitement concordé, Skinner préconise sa méthode pour les recherches de chimie agricole.

Folin (29) emploie pour le dosage du soufre total dans l'urine la méthode de fusion au peroxyde de sodium qu'avait déjà employé pour le même objet *G. Modrakowski*, quelques années avant lui. Les auteurs ont obtenu, en comparant avec d'autres méthodes, des chiffres tout à fait satisfaisants.

Dans ces dernières années, *Mme Pohorecka-Leslez*, dans son travail sur le dosage du soufre dans le sang et l'urine, a obtenu entière satisfaction avec cette méthode.

Cependant, plusieurs chimistes contestent la justesse des résultats obtenus en employant cette technique.

Gill et *Grindley* (30) prétendent qu'il y a dans la fusion, production de H^2S quand on acidifie, l'oxydation une fois terminée.

Ce fait ne se produirait pas en ajoutant le peroxyde de Na par petites quantités. Malgré cela, la méthode de *Folin* donnerait des résultats déficitaires.

Folin a contesté les remarques de *Gill* et *Grindley* et dit qu'on ne peut pas avoir de dégagement de H^2S dans le mélange de fusion peroxydique si on suit exactement sa technique.

Les résultats plus élevés donnés par les méthodes à l'acide nitrique seraient dûs à des erreurs par compensation.

E. Abderhalden et *C. Funck* (31) ont imaginé la méthode suivante : 10 cc. d'urine sont mélangés avec un peu de carbonate de soude et 0 gr. 4 de lactose, évaporés dans un creuset de nickel à sec au bain-marie, le résidu est alors mélangé avec 6 gr. 4 de bioxyde de sodium. Les résultats concordent parfaitement avec ceux obtenus en fondant les cendres de l'urine avec un mélange de carbonate de sodium et de nitrate de potassium.

Les méthodes utilisant, comme celle de *Schulze*, l'acide nitrique, donnent des résultats déficitaires.

Ssobkevitch (32), qui a comparé les résultats obtenus en dosant le soufre total de l'urine après

l'avoir oxydé par les méthodes de *Modrakowski*, *Fünck*, *Abderhalden*, *Salkowski*, *Konschegg*, conseille celle de *Salkowski*, quand on demande une grande précision, et celle de *Konschegg* quand la précision peut être sacrifiée à la rapidité.

Les autres méthodes ne lui ont pas donné satisfaction.

Stanley-Ritson (33), par contre, après avoir essayé plusieurs méthodes pour le dosage du soufre dans l'urine, donne la préférence aux méthodes employant la fusion avec le peroxyde de sodium.

Andor-Récsei (34) a eu l'idée d'appliquer à la micro-analyse la méthode au peroxyde de sodium. En adjoignant du carbonate double de potassium et de sodium il a obtenu des résultats satisfaisants et a pu publier une micro-méthode par fusion peroxydique.

On mélange 2 à 8 milligrammes de prise d'essai avec 20 à 80 milligrammes d'un mélange de deux parties de carbonate de potassium et de sodium et une partie de bioxyde de sodium. On chauffe avec une flamme (sans soufre) de 1 centimètre de haut à 5 ou 6 centimètres du fond du creuset ; on continue ensuite comme dans la méthode de Glaser, mais avec de plus petites quantités de réactifs et de plus petits appareils.

M. Kahn (35), pour l'étude du soufre non protéique du sang, oxyde simplement par le chlorate de potasse.

Plusieurs techniques emploient en même temps que d'autres sels oxygénés ou oxydes, les sels ammonia-

caux, les sels de magnésie, le permanganate de potassium.

W. H. Mac Intire (36), qui a étudié plusieurs méthodes de dosage pour le soufre dans les terres et engrais, préconise la méthode suivante : le mélange oxydant se compose de nitrate d'ammoniaque, chlorure d'ammonium, carbonate de chaux.

On chauffe électriquement en creuset de platine.

On refroidit, pulvérise, hydrate la chaux, complète avec un volume donné, chauffe presque à l'ébullition, filtre sur Büchner, lave en complétant à un litre. On ajoute au résidu un excès d'acide acétique, chauffe et répète la filtration. Dans les liquides réunis on dose SO^4H^2 .

Cette méthode, comme le dit l'auteur dans un mémoire postérieur, n'est pas applicable à tous les sols.

W. L. Latshaw (37) recommande comme officielle la méthode au nitrate de magnésie. Pour avoir des résultats satisfaisants, il faut employer des produits purs.

Signalons l'ancienne et importante méthode d'Eschka pour le dosage du soufre, particulièrement dans les charbons. On mélange intimément 1 gramme de la substance dans un creuset de platine en poudre aussi fine que possible avec 1 gramme de magnésie calcinée et 0 gr. 50 de carbonate de soude anhydre. On chauffe doucement, en inclinant le creuset, de manière à en porter au rouge la moitié ; on attend que la couleur grise soit devenue jaune ou jaunâtre, et

on achève l'oxydation avec 1 gramme de nitrate d'ammonium déshydraté en poudre fine en portant au rouge après avoir mélangé exactement 10 à 15 minutes en creuset fermé. Cette technique a été modifiée de diverses façons. Récemment, *G. L. Stadnikov* et *N. G. Titov* (38) ont imaginé un dispositif ingénieux pour prévenir sûrement tout départ de composés volatils de soufre pendant le chauffage. Ils emploient un double creuset, le creuset intérieur contenant la substance étant retourné dans l'intérieur plus large et scellé avec le mélange d'Eschka.

W. I. Keeler (43) modifie de la façon suivante la technique d'Eschka pour le dosage du soufre dans le charbon : 1 gramme ou 0 gr. 50 suivant la qualité du charbon amené à un degré donné de pulvérisation, sont mélangés en creuset de platine avec le mélange d'Eschka. On chauffe en agitant constamment environ 10 minutes, jusqu'à ce que la couleur grise ait donné naissance à une couleur jaune ou rouge brun et que tout le carbone ait été consumé. On refroidit, ajoute 1 gramme de nitrate d'ammonium desséché et pulvérisé et chauffe le creuset couvert 2 minutes au rouge naissant avec une flamme basse. Ensuite on découvre et chauffe fortement pendant une autre minute. On transvase dans un bécher et fait bouillir 2 minutes. On dose SO_4H^2 dans la solution aqueuse.

Cependant, en 1932, *N. J. Ivison* (40), qui a déterminé le soufre dans sept échantillons de charbons en modifiant la technique d'Eschka par adjonction de

chaux vive, préfère la méthode classique pour les charbons riches en soufre.

R. Lauzmann (41) confirme même l'exactitude de la vieille méthode d'Eschka pour tous les charbons et cokes.

M. V. Borodulin, en 1929, avait conclu de nombreuses expériences que les résultats en étaient plus justes que ceux obtenus avec la méthode de la bombe calorimétrique.

Pour le dosage du soufre dans le caoutchouc, *Kay et Sharp* (42) ont imaginé une méthode qui peut également s'appliquer au dosage du soufre dans d'autres composés organiques : la prise d'essai finement divisée est mélangée avec 8 fois son poids d'oxyde de zinc pur et 4 fois son poids de nitrate de potasse, le mélange couvert avec une mince couche d'oxyde de zinc et le couvercle mis. On chauffe doucement le creuset, la réaction commence, la flamme est alors éloignée jusqu'à ce que la réaction soit terminée. ensuite le couvercle est enlevé, le creuset et le couvercle sont fortement chauffés dans une flamme de Bunsen 5 minutes environ. Le tout est refroidi, dissous dans HCL, chauffé, filtré si nécessaire et le dosage de SO^4H^2 est pratiqué.

Snadjer (43), pour doser le soufre dans les pyrites grillées, mélange 2 à 5 grammes de la substance finement pulvérisée avec 5 grammes du mélange d'une partie de carbonate de sodium et quatre parties

d'oxyde de zinc au moyen d'un fil de platine dans un creuset de fer. On incline le creuset, on chauffe au rouge, le couvercle enlevé, 30 minutes. On refroidit, on traite par l'eau bouillante et dose SO^4H^2 dans la solution.

F. Feigl et R. Seborr (44) imaginent une méthode qui donne d'excellents résultats pour de nombreux composés minéraux et organiques. L'oxydation est produite par un mélange à parties égales de poudre de permanganate de potassium sec et de carbonate de soude mélangé avec la substance soufrée en creuset de fer. On couvre avec un supplément de mélange, on reprend par l'eau et alcalinise, si nécessaire, pour réduire les acides manganiques. On filtre et lave avec la soude diluée. Dans le filtrat on dose SO^4H^2 .

A. Komarovskii et A. Kogon (45) emploient pour doser le soufre du charbon la technique ci-après : la prise d'essai amenée à un état de division convenable est mélangée avec parties égales de carbonate de sodium et de permanganate de potassium, le tout est couvert avec une même quantité du même mélange en creuset de métal, chauffé au-dessous du rouge 30 minutes, ensuite à l'incandescence 20 minutes en remuant avec une tige de fer durant le chauffage. On extrait à l'eau et pratique dans la solution le dosage de SO^4H^2 .

T. Gédéon (46) a essayé sur le charbon et la bauxite un procédé qui serait applicable à l'évaluation du sou-

fre dans les roches : on mélange 1 gramme de la prise d'essai avec 6 à 8 grammes d'un mélange contenant parties égales de carbonate de soude, permanganate de potassium et magnésie, on couvre avec 3 grammes du même mélange et on chauffe doucement le creuset sur une plaque d'amiante pendant 15 minutes. Ensuite on chauffe à pleine flamme avec un Bunsen pendant 6 à 8 minutes. On refroidit, reprend par l'eau chaude, réduit si besoin est en ajoutant quelques gouttes d'alcali, on filtre et acidifie avec HCl et on dose $\text{SO}_4 \text{H}^2$ dans la solution.

Plusieurs méthodes pour oxyder le soufre pratiquent une combustion en présence de l'air en s'aidant de corps oxydants ou de catalyseurs, ainsi que nous l'avons vu précédemment pour les méthodes effectuant la combustion en présence d'oxygène.

On peut faire brûler la substance soufrée jusqu'à l'obtention de cendres blanches. Cette incinération a été longtemps employée pour les recherches de chimie agricole, en particulier le dosage du soufre dans les plantes.

Berthelot, le premier, met en évidence les erreurs dont étaient entachées les méthodes qui dosaient le soufre dans les cendres, les deux tiers du soufre total étaient perdus. Toutes les méthodes de ce genre sont donc à rejeter.

Berthelot remplace ces mauvaises techniques par le chauffage dans un courant d'oxygène et le passage des gaz de combustion sur une colonne de carbonate de soude. (Nous avons exposé précédemment les dé-

tails de ce procédé.) Pour l'essai du carbonate de soude au point de vue de sa teneur possible en soufre, il donne la méthode suivante : on mélange 25 à 30 grammes de carbonate de soude intimément avec quelques grammes de chlorate de potasse et on projette le mélange par petites portions dans un creuset de platine chauffé au rouge, le mélange déflagre et le soufre est transformé en sulfate alcalin. Cette méthode peut difficilement s'appliquer au dosage de SO^4H^2 étant donné les pertes par projections auxquelles elle expose.

On peut obtenir SO^4H^2 à partir des composés organiques, par une des méthodes générales de l'analyse organique par combustion dans un tube porté à haute température.

On remplace l'oxyde de cuivre par du bioxyde de plomb ou du chromate de plomb granulé. SO^2 est transformé en sulfate de plomb, on extrait SO^4H^2 par le carbonate de soude. Dans le cas où on emploie du chromate de plomb on pratique la combustion à une température plus basse qu'avec l'oxyde de cuivre, car le chromate de plomb adhérerait au tube et le ferait casser.

E. Müller et B. Diethelm (47), pour les minerais, réalisent la combustion en présence de bioxyde de plomb, de chromate de plomb, d'oxyde de cuivre, la prise d'essai est placée dans une nacelle de bioxyde de plomb. Ces méthodes de combustion en présence d'air sont particulièrement utilisées pour le dosage du soufre dans les gaz ou mélange gazeux et pour les corps volatils.

On procède aussi par combustion pour le dosage du soufre dans le gaz d'éclairage. La combustion se fait dans divers modèles d'appareils, mais le principe est le même. On se contente souvent dans ce cas d'amener le soufre à l'état de SO^2 . On active la combustion par divers moyens, notamment par l'emploi de catalyseurs.

E. W. Magruder (48) recommande, pour le dosage du soufre dans les pétroles bruts, un procédé et un appareil imaginé par C. I. Robinson, chimiste de la Standard Oil. Environ 5 à 6 centimètres cubes de liquide sont introduits dans un Erlenmeyer de 15 à 20 centimètres cubes de capacité, qui contient une mèche passée à travers un tube de verre tenu par un bouchon. Le flacon, avec la mèche, sont tarés (la deuxième décimale est suffisante), ils sont ensuite placés sous un petit tube connecté avec un appareil d'absorption contenant des billes de verre et 5 centimètres cubes d'une solution titrée d'alcali. Un appareil à faire le vide fait suite à l'appareil d'absorption. On met en marche l'appareil à vide et on allume la mèche. Les gaz de la combustion sont attirés dans l'appareil d'absorption et $\text{SO}^4 \text{H}^2$ absorbé par l'alcali. On laisse brûler environ 30 minutes ou jusqu'à ce que 2 à 3 grammes de pétrole soient brûlés. Le petit tube surmontant l'appareil de combustion est rincé, l'eau de lavage mélangée à la solution alcaline et l'excès d'alcali titré avec l'acide sulfurique en présence de quelques gouttes de tropéoline.

Un grand nombre de méthodes plus ou moins voi-

sines de celles que nous venons de décrire ont été publiées pour le dosage du soufre dans le gaz d'éclairage et les produits dérivés, pétroles, essences, pétroles lampants, huiles lourdes. Cependant plusieurs critiques ont été adressées à ces méthodes.

Ainsi, *Br. Blount* (49) considère que la seule méthode vraiment sûre pour les pétroles est la méthode de *Carius*, dont l'exécution doit être d'ailleurs conduite avec un soin extrême.

J. M. Dewine et *F. W. Lane* (50) confirment cette opinion, mais pensent que dans la pratique on peut se contenter de la méthode de la bombe à oxygène, bien qu'elle donne des résultats constamment plus bas que le *Carius*.

Garelli et *B. Saladini* (3) considèrent la méthode de la bombe à oxygène comme la meilleure pour le dosage du soufre dans les combustibles liquides en général.

On doit l'employer de préférence aux méthodes par combustion.

Ces remarques sont récentes puisque les auteurs les font à la suite d'un travail publié en 1931 dans les *Annales de Chimie Italiennes*.

Certaines méthodes emploient des catalyseurs. Ainsi *F. Mylius* et *C. Hüttner* (51) pratiquent la combustion en tube de quartz en employant le platine poreux comme catalyseur. De cette façon la combustion est complète avec une petite quantité de chaleur.

Le tube est soumis à des températures différentes de la chaleur du rouge à la température du laboratoire. Ainsi, dans la zone la plus chaude, comparativement petite, le soufre est brûlé à l'état de SO^2 , dans une zone où la température est un peu moins élevée oxydée en SO^3 et dans la partie la plus froide H^2O contenant SO^4H^2 se condense.

II. — MÉTHODES PAR VOIE HUMIDE

Méthode de Carius (17) :

Cette méthode, déjà ancienne, puisqu'elle a été publiée pour la première fois il y a environ quatre-vingts ans, est considérée par la plupart des chimistes comme une méthode générale et très précise pour le dosage du soufre, dans les matières organiques en particulier. Toutefois, plusieurs modifications ont été apportées à la technique primitive.

Le principe de la méthode est le suivant : faire agir l'acide nitrique en tube scellé à une température plus ou moins haute, suivant le cas. Après de nombreux tâtonnements, *Carius* a choisi l'hydrate d'acide nitrique de densité 1,5 qui, d'après lui, doit oxyder tous les corps complètement entre 200 et 320°.

Les divers groupements sulfurés des corps organiques offrent une résistance extrêmement variable à la puissante action de cet acide. Pour certains il suffit de chauffer à peu près une heure entre 150 et 200° ; pour d'autres, acides sulfoniques et leurs dérivés par exemple, il faut chauffer plusieurs heures entre 250

et 300°. A 300° l'oxydation serait complète en peu de temps.

Dans certains cas l'acide nitrique, même dans ces conditions optima, ne suffit pas ; *Carius* ajoute alors un peu de bichromate, dont il réduit l'excès par l'alcool.

On introduit l'acide azotique dans le tube, puis la substance dans un petit tube léger pouvant surnager l'acide ou, si elle est liquide et volatile, dans une ampoule étirée.

On ferme ensuite le tube à la lampe en l'étirant aussi finement que possible après avoir renforcé le verre pour que la pointe soit solide, on l'agite après refroidissement et on le chauffe pendant plusieurs heures au bain d'huile.

Le tube dans lequel existe en général une pression considérable est ouvert à la lampe avec précautions, après avoir été soigneusement entouré d'un linge, en cas d'explosion. Les gaz comprimés soufflent le verre fondu et s'échappent lentement. Enfin on ouvre largement en évitant de laisser tomber des morceaux de verre dans le tube et on recueille le liquide de minéralisation et les eaux de lavage où l'on dose $\text{SO}^4 \text{H}^2$.

Angeli prescrit l'addition de quelques gouttes de brome pur. De ce fait la température à laquelle a lieu la décomposition est notablement abaissée et la réaction accélérée, de sorte que parfois on peut opérer dans un ballon de Kjeldahl.

Nous allons voir que cette méthode est loin d'être aussi générale que le croyait *Carius*.

Dans certains acides sulfoniques (acides phénanthrène-sulfoniques), *Schmidt* et *Junghans* n'ont pu oxyder le soufre, même après un chauffage prolongé (12 ou 20 heures) à 300°.

Meyer conseille pour les sulfones des méthodes par voie sèche, comme les méthodes de *Liebig* et de *Brugelmann* ou la méthode électrolytique de *Gasparini*.

On peut également, comme l'a fait *Gabriel Bertrand*, combiner l'oxydation par l'acide azotique avec le procédé par fusion. Il n'est pas nécessaire, dans ce cas, d'opérer en tube scellé. On a signalé que le thiophène traité par la méthode de *Carius* donnait lieu à des explosions.

Loewenstamm et *Grossmann* ont montré les difficultés que l'on rencontrait avec les thioamides et thiourées : en tube scellé la réaction a déjà lieu à froid, accompagnée d'inflammation et de dégagement très violent de vapeurs nitreuses, en même temps qu'un dégagement de chaleur considérable.

Kochs remarque que le dosage du soufre dans les albumines ne peut pas s'effectuer d'après la méthode de *Carius*, car si la température d'oxydation est trop basse l'oxydation est incomplète et si elle est trop élevée le tube éclate.

Cependant, même dans le cas où l'oxydation du soufre est complète, la méthode de *Carius* n'est pas à l'abri des critiques.

G. Anelli (52) fait des déterminations de soufre sur des prises d'essai de soufre pur ou de produits bitumineux. Il opère le dosage en utilisant, comme le conseille Peratoner (52), de l'acide nitrique fumant. Le rendement est de 101 à 105 % ; il y a donc une erreur constante par excès, qui s'accroît avec la quantité de soufre utilisée. L'emploi de tube de verre spécialement résistant aux acides ne donne pas de meilleurs résultats.

Au contraire, l'adjonction au liquide oxydant, comme le conseille Rupp, de nitrate de baryum, qui capte l'acide sulfurique à mesure qu'il se forme, fait disparaître cette erreur.

Que se passe-t-il en effet quand on laisse l'acide sulfurique se former librement dans le tube, ainsi que dans la méthode classique ? Cet acide attaque le verre et dans le dosage ultérieur de SO_4H^2 le précipité est surchargé de silicate de baryum qui en augmente le poids.

G. Levi (53) trouve, comme Anelli, que la méthode de Carius n'est pas exacte, mais toujours entachée d'une légère erreur par excès, beaucoup moins forte cependant que ne l'avait dit Anelli. Ses expériences ont surtout porté sur le soufre brut. Il ne conseille pas, dans ce cas-là, l'emploi de la méthode de Carius, même avec la modification de Rupp, mais l'oxydation par l'acide azotique avec brome ou bromure de potassium, qui est exacte si certaines précautions sont prises.

Toutefois, à part les quelques exceptions que nous

avons signalées, la méthode de Carius donne des résultats très précis à condition de précipiter l'acide sulfurique au fur et à mesure qu'il se forme. Les chimistes s'adressent à elle comme méthode de référence dans de nombreux cas.

J. Donau (54) a adapté la méthode de Carius à la microanalyse. La minéralisation se fait dans un tube de verre très résistant aux acides et à la pression. L'appareil se compose d'un tube de verre légèrement renflé dans le bas, et présentant, à faible distance du fond, un autre renflement sphérique de grandeur moyenne. Le premier renflement contiendra l'acide nitrique, le deuxième la substance soufrée pesée dans une microbalance de Nernst. On introduit avec précautions la substance dans une petite capsule en forme de cuiller, on la renverse et on repèse la capsule. On place la substance dans le deuxième renflement en y ajoutant un léger excès de chlorure de baryum grossièrement pulvérisé, pesé de la même manière ; ensuite on fait couler à l'aide d'une pipette recourbée 2 gouttes d'acide nitrique concentré dans le premier renflement en ayant soin de maintenir le tube horizontal. On scelle le tube en ménageant une pointe étirée. On le redresse alors, l'acide nitrique coule sur la substance, on le place dans un appareil de chauffage, constitué par un bloc de cuivre muni d'un couvercle d'amiante, on chauffe ; un thermomètre indique la température. Le fond du bloc sur lequel repose le tube est également garni d'amiante.

On se garantit de l'explosion en plaçant un verre

épais devant l'appareil. Le chauffage s'effectue de façon à atteindre environ 300° en trois quarts d'heure. C'est à cette température ou à une température supérieure de 10° que l'on chauffe pendant une à trois heures, suivant la tendance à la décomposition de la substance étudiée. La température n'est pas nécessairement aussi élevée pour des substances plus facilement décomposables sulfurée par exemple.

Le bloc refroidi, on sort le tube avec précaution; on le fixe verticalement derrière une plaque de verre. Ensuite on chauffe avec précaution à l'aide d'un Bunsen la partie supérieure jusqu'à ce que l'acide azotique distille vers le bas. On ouvre alors la pointe en s'arrangeant pour que cela se fasse par la pression des gaz et peu à peu en veillant que des éclats de verre ne tombent dans le tube. On sépare alors la partie contenant la substance en coupant au milieu du deuxième renflement et en ménageant un bec à la sorte de capsule ainsi formée. Le tube est rincé à l'eau bouillante, l'eau de lavage ajoutée au contenu de la capsule, et SO^4H^2 dosé après élimination de l'acide nitrique.

F. Holtz (55) a publié une micro-technique analogue : la principale originalité est le mode de chauffage, le microtube de Carius est chauffé dans un bain de métaphénylènediamine.

On place 50 grammes de métaphénylènediamine dans un flacon à large goulot de 10 centimètres de diamètre et 15 centimètres de hauteur.

On bouche le flacon avec un bon bouchon de liège

portant un condensateur à air et un tube de laiton allant presque jusqu'au fond. Pour le tube de Carius, on emploie un tube d'environ 17 centimètres de long et 10 millimètres de diamètre extérieur. Après avoir mis 0 cc. 5 d'acide nitrique, 3 à 5 mgr. de la substance et un cristal de BaCl_2 , on le place dans le tube de laiton à l'aide d'un fil métallique et on bouche le tube.

Un peu de brome accélère la vitesse de l'oxydation.

L'auteur a également modifié le four habituel, de façon à chauffer le tube dans de meilleures conditions.

C.-S. Léonard (56) a modifié la technique d'oxydation à l'acide nitrique de Klason ; sa méthode égale et surpasse en précision et en rapidité la méthode de Carius et les méthodes employant la fusion pour le dosage du soufre dans les composés organiques.

L'action de l'acide nitrique est renforcée par l'action de catalyseurs et d'un courant d'air ou d'oxygène. Il déplore que « cette méthode ne paraisse inconnue que des Américains. » Voici une description schématique de l'appareil et de la technique : Dans un récipient, un tube à combustion étiré en pointe à une extrémité, plonge dans 100 cc. d'eau distillée, l'autre extrémité est reliée par un bouchon spécial à un bulbe d'acide nitrique exempt de soufre.

De l'air sec ou de l'oxygène peut être aspiré à travers l'acide et le tube. Ce dernier contient, en partant de l'extrémité étirée en pointe, un rouleau de toile de platine, très fine, récemment portée à une haute température ; ensuite une nacelle de porcelaine remplie

d'acide nitrique fumant, un autre rouleau de toile de platine, enfin une seconde nacelle contenant la substance à analyser, qui est mise dans le tube, non sans que ce dernier ait été préparé par chauffage du catalyseur au rouge et passage d'un courant d'air pour dégager les vapeurs nitreuses. De cette façon, l'oxydation peut commencer sans chauffer, la preuve en est fournie par la production de fumées blanches. Le chauffage de la prise d'essai et des nacelles doit être réglé de telle sorte qu'il y ait toujours des vapeurs nitreuses en arrière du premier rouleau de toile de platine et que les fumées blanches puissent apparaître juste en arrière du deuxième rouleau. Le produit analysé est à la fin entraîné en bas du tube par chauffage (en ayant soin de ne pas chauffer au rouge sous la nacelle à acide azotique). Après refroidissement de l'appareil, les nacelles, les rouleaux de toile métallique sont soigneusement rincés et finalement bouillis avec H^2O , le tube lui-même bien rincé, finalement les eaux de lavage sont mélangées à celle du flacon récepteur et l'on dose $SO^4 H^2$. Le chauffage demande 1 h. 30 à 2 heures.

E. Wertheim (57) remplace les rouleaux de toile platinée, très coûteux, par des morceaux de verre pyrex. Il utilise l'air à la place de l'oxygène, ce qui diminue la possibilité d'explosion. Cette méthode est particulièrement recommandée pour les liquides organiques et les solides auxquels on ne peut appliquer la méthode de la bombe de Parr.

Hugo Schulz (58) se sert d'acide nitrique fumant.

pour doser le soufre total de l'urine: dans un Kjeldahl de 300 cc., il mélange 5 à 10 cc. d'urine et un égal volume d'acide nitrique fumant, le ballon est fortement chauffé en le maintenant incliné jusqu'à ce que le liquide ne se condense plus dans le col, ce qui demande 10 à 15 minutes. On laisse refroidir et on ajoute de l'eau et de l'acide chlorhydrique, on fait bouillir et on dose SO^4H^2 dans la solution.

L'auteur contrôle ses résultats par une autre expérience où il collecte dans l'eau les fumées acides pour vérifier qu'aucune trace d'acide sulfurique n'échappe.

Voici les résultats (soit A, les résultats donnés par la première technique ; B, par la deuxième) sur trois échantillons d'urine :

1. A : 0,0900 % B : 0,0920 ; 0,0900
2. A : 0,1160 B : 0,01140; 0,1160; 0,1180
3. A : 0,0500 B : 0,0500 ; 0,0500; 0,0500; 0,0500

A. *Konschegg* (59) trouve avec la méthode de *Schülz* des résultats inférieurs à ceux obtenus avec les techniques par fusion aux nitrates alcalins. Il modifie la technique de *Schulz* en ajoutant à l'acide azotique 1 à 2 cc. de solution de nitrate de potasse à 20 % qui empêcherait la volatilisation de l'acide sulfurique.

Les résultats sur 6 échantillons d'urine montrent une différence extrêmement légère avec ceux obtenus à l'aide des méthodes par fusion. La méthode de *Schulz-Konschegg* peut donc fort bien être utilisée dans la pratique.

E. Osterberg et *C. G. Wolf* (60) confirment à la suite de leurs expériences, l'incertitude de la technique

de Schulz et proposent de la remplacer par la méthode de fusion au peroxyde de sodium, telle que la pratique Folin.

Par contre, *Gill* et *Grindley* recommandent de préférence à la technique de Folin, celle de *Konschegg* qui leur a donné des résultats plus corrects.

Ssobkevitch (32) préfère, lui aussi, la méthode de *Konschegg* pour sa rapidité, mais trouve, comme *Wolf* et *Osterberg*, qu'elle donne des résultats un peu inférieurs aux méthodes employant la fusion.

De nombreux chimistes, particulièrement dans les laboratoires de l'industrie métallurgique, associent l'action de l'acide chlorhydrique à celle de l'acide nitrique et bien souvent aussi l'action du brome.

Ainsi *Warren I. Keeler* (39), pour le dosage du soufre dans le fer et l'acier, procède de la façon suivante: Il ajoute 30 cc. d'acide nitrique concentré à 2 gr. 75 de métal, et chauffe jusqu'à complète solution, fait agir ensuite 5 cc. d'acide chlorhydrique concentré, évapore à sec et, après disparition totale des vapeurs nitreuses, refroidit, ajoute 20 cc. d'acide chlorhydrique concentré, évapore à consistance sirupeuse de 5 cc. environ, ajoute 2 à 3 nouveaux cc. d'HCl concentré et, après nouvelle ébullition et dilution avec 75 à 100 cc. d'eau, dose SO_4H^2 .

E. Martin (61) dose le soufre dans les pyrites de fer en faisant agir l'eau régale fraîchement préparée. Son procédé est le suivant : On traite 0 gr. 50 de la prise

d'essai finement pulvérisée, avec 25 cc. d'eau régale préparée quelques minutes avant.

On laisse en contact plusieurs heures, toute la nuit, par exemple, à la température du laboratoire; on ajoute ensuite 1 gr. de chlorure de sodium, évapore presque à sec au bain de sable, reprend par 2 cc. d'HCl et une quantité suffisante d'eau. On dose SO^4H^2 après s'être débarrassé des métaux qui peuvent en gêner le dosage.

H. P. Stevens (62), pour doser le soufre dans le caoutchouc, oxyde avec l'acide azotique, mais pour prévenir la perte de soufre par formation de composés volatils, il fait passer les gaz à travers une solution de potasse, d'acide nitrique ou même simplement de l'eau. Dans la pratique, on adapte au ballon où se fait la minéralisation, un appareil approprié qui condense les vapeurs acides.

E. L. Davies (62 bis) renforce l'action oxydante de l'acide nitrique par l'acide arsénique : à 0 gr. 50 de caoutchouc finement divisé, il ajoute, dans un Erlenmeyer de 300 cc., 15 cc. de solution saturée d'acide arsénique, 10 cc. d'acide nitrique fumant et 3 cc. d'eau qu'il sature de brome, afin de renforcer davantage l'action oxydante. Il couvre avec un verre par mesure de précaution et fait bouillir jusqu'à ce que l'oxydation soit complète et la solution claire.

(Au besoin, on peut employer une plus grande quantité d'acide nitrique.) Il évapore presque à sec afin de chasser complètement les oxydes d'azote. On refroidit,

reprend avec 50 cc. d'acide chlorhydrique à 10 %, chauffe au bain-marie jusqu'à solution complète. On se débarrasse des matières insolubles et on dose SO^4H^2 . (La solution d'acide arsénieux dont le rôle est d'élever le point d'ébullition de l'acide nitrique et de renforcer l'oxydation, se prépare en ajoutant de l'anhydride arsénique As_2O_5 à l'eau bouillante jusqu'à ce que le point d'ébullition soit élevé à 140° .)

Des analyses de divers caoutchoucs contenant des quantités connues de soufre, avec ou sans charge, montrent que la méthode est juste à moins de 0,1 %.

C. Zay (63) emploie pour doser le soufre des pyrites la méthode d'*Appiani-Lunge*. Cette méthode est employée de préférence en Italie à la méthode de Lunge surtout utilisée en Allemagne. 1 gr. de pyrite amené à un état de division convenable est traité par 20 cc. d'acide nitrique concentré et 5 cc. d'acide chlorhydrique concentré ; le récipient est couvert par mesure de précaution. On laisse la réaction se poursuivre à la température ordinaire jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement de vapeurs nitreuses. On évapore alors au bain-marie bouillant à sec, ajoute 5 cc. d'acide chlorhydrique concentré, évapore de nouveau à sec, reprend par l'eau chlorhydrique. On dose SO^4H^2 après s'être débarrassé des métaux qui en gêneraient le dosage.

Frank W. Scott (64) dose le soufre dans les minerais cendres et scories en oxydant par l'acide nitrique concentré saturé de chlorate de potasse.

D'autres méthodes renforcent l'action de l'acide nitrique par divers composés, sels oxygénés en solution, acides riches en oxygène, peroxydes liquides (perhydrol).

C. G. Wolf et *E. Osterberg* (60), pour le dosage du soufre dans l'urine, commencent l'oxydation par de l'acide nitrique fumant. Ils prolongent ensuite l'oxydation en faisant agir la solution de Benedict comprenant par litre. 200 gr. de nitrate de cuivre cristallisé, 50 gr. de chlorate de sodium ou de potassium. L'excès d'acide nitrique et des nitrates est ensuite chassé par évaporation et chauffage à sec et SO^4H^2 dosé dans le résidu repris par l'eau chlorhydrique.

Y. Kambayaschi (65) emploie pour doser le soufre du muscle et du foie de rat la technique ci-après : On dessèche 1 gr. de substance sur un bain-marie. On transvase dans un tube de porcelaine et fond à petite flamme avec un mélange d'acide nitrique et de chlorate de potasse. A ceci est ajouté 2 cc. d'un réactif contenant 25 gr. de chlorure de sodium, 10 gr. de chlorure d'ammonium et 25 gr. de nitrate de zinc dans 100 cc. d'eau. Le mélange est évaporé avec précaution à sec et ensuite chauffé au rouge. On reprend par HCl . Le dosage de SO^4H^2 se fait dans le même tube sans transvasement.

H. Zahnd et *H. T. Clark* (66) concluent de plusieurs expériences que l'on peut avoir des résultats suffisamment justes pour le dosage du soufre dans les matières

organiques en oxydant par chauffage avec acide nitrique et chlorate de potasse.

La méthode toutefois donne des erreurs par défaut avec les sulfones volatils et les corps à partir desquels elles prennent naissance, elle est par contre satisfaisante avec les produits biologiques, même ne contenant que 0 gr. 02 % de soufre.

J. O. Halverson (67), qui a étudié les meilleures méthodes pour doser le soufre dans les aliments et les fèces, donne la méthode suivante : environ 3 gr. de prise d'essai sont traités dans un flacon de Kjeldahl avec 10 à 15 cc. d'eau chaude, ensuite avec 20 cc. d'un mélange d'une partie d'acide nitrique fumant et quatre parties d'acide nitrique concentré ; on laisse reposer une demi-journée. On soumet le flacon à l'action d'un bain de vapeur quatre jours en agitant de temps en temps, ensuite on ajoute 10 autres cc. du mélange d'acides et continue la digestion jusqu'à ce que la solution soit claire.

On évapore à sec dans une capsule de porcelaine et on traite avec 20 cc. de réactif de Benedict à 200 gr. de nitrate de cuivre cristallisé et 50 gr. de chlorate de potasse par litre.

On évapore à sec au bain de vapeur, on chauffe ensuite au bain de sable, on fond le résidu et dans la solution reprise par HCl on dose SO_4H^2 .

Lematte, Boinot et Kahane (68) ont essayé d'utiliser l'action extrêmement énergique de l'acide perchlorique en l'associant à l'acide nitrique pour le

dosage du soufre dans les tissus et liquides biologiques. Il avait été peu utilisé jusqu'alors en raison des dangers que comporte son maniement. Néanmoins, après une étude judicieuse des conditions d'oxydation, les auteurs ont pu établir un certain nombre de cas où l'emploi de cet acide, à condition de suivre scrupuleusement les détails de leur technique, ne comporte pas de danger.

Récemment, *Kahane* insistait sur la prudence à observer et sur l'inconvénient d'appliquer sans discernement cette technique à toutes sortes de corps. Il recommandait de se conformer exactement aux manipulations et proportions de réactifs appropriées à chaque espèce de corps.

Pour le soufre total du sang, ils dissolvent dans un solvant approprié et oxydent la matière par le mélange : acide nitrique fumant (D : 1,49) 100 cc., acide perchlorique (D : 1,615), 50 cc.

M. Chatron (69), qui adopte la méthode de *Lematte*, *Boinot* et *Kahane* procèdent de la façon suivante : à 1 cc. de sang, au plus 2 cc., ou à 10 cc. de filtrat trichloracétique au demi correspondant, ajouter 3 cc. d'acide nitrique fumant et 1 cc. d'acide perchlorique. Après 5 minutes de contact, chauffer avec précautions jusqu'à ce que la solution soit incolore, puis poursuivre le chauffage jusqu'à départ à peu près total de l'acide perchlorique, c'est-à-dire jusqu'à évaporation presque complète du liquide. On fera un dosage à blanc afin de déceler la teneur possible des réactifs en soufre.

Lematte, Boinot et Kahane ont montré les erreurs qui avaient été faites en dosant le soufre des organes après incinération, tout le soufre lié à l'azote était perdu par volatilisation. Au contraire, les dosages effectués après oxydation nitro-perchlorique ont donné des résultats toujours plus élevés que les méthodes par incinération et remarquablement constants.

La méthode a été appliquée avec succès aux aliments. Les auteurs ont comparé les chiffres obtenus avec leur méthode et ceux donnés par la technique indiquée par Balland (traitement par solution de carbonate de soude suivi d'une évaporation à sec).

Pour cela ils ont attaqué 2 gr. de farine de lentille dans un Kjeldalh de 150 cc., par 7 cc. d'acide perchlorique à 55° Baumé et 12 cc. d'acide nitrique monohydraté de densité 1,490, en présence d'une bille de verre pour régulariser l'ébullition.

L'attaque est achevée et la majeure partie de l'excès de ClO_4H éliminée en moins de 15 minutes. On dose SO_4H^2 dans le liquide de minéralisation dilué.

Par gramme de poudre de lentille on a obtenu avec cette méthode : 11 mgr. 37, 11 mgr. 41, 11 mgr. 33 de soufre.

Avec la méthode de Balland : 3,44, 2,22, 4,07.

La remarquable concordance des résultats obtenus en employant la méthode nitro-perchlorique prouve sa valeur.

Lematte, Boinot et Kahane soulignent d'autre part la difficulté d'oxydation du soufre organique. Ils avaient obtenu des résultats beaucoup plus faibles en utilisant l'acide nitrique de densité 1,320.

E. Kahane (70) avait d'abord appliqué cette technique au dosage du soufre dans le caoutchouc : une prise d'essai de 1 gr. est prudemment chauffée avec 10 cc. d'acide nitrique à 36° Baumé et 5 cc. d'acide perchlorique à 55° Baumé, ensuite bouilli avec précaution jusqu'à ce que tout l'excès d'acide nitrique soit chassé et que la solution soit incolore. Au besoin on ajoute 1 à 2 cc. de plus d'acide perchlorique si la couleur jaune-brun persiste. On chauffe à une plus haute température pour éliminer le plus possible l'excès d'acide perchlorique, dilue, filtre et dose SO_4H^2 dans le liquide clair. L'opération dure 7 à 8 minutes. S'il y a beaucoup de substances organiques oxydées et si on chauffe trop rapidement, il peut y avoir des explosions, il faut donc être très prudent.

E. Kahane donne d'ailleurs d'amples renseignements pour l'emploi de l'acide perchlorique.

E. Wolasensky (71) ne trouve pas cette méthode satisfaisante et la modifie. Il emploie de l'acide nitrique plus dilué (volume égal d'acide concentré et d'eau), laisse le caoutchouc se dissoudre complètement sur le bain de vapeur avant de chauffer plus fortement, ensuite chauffe à douce ébullition jusqu'à ce que l'oxydation soit complète, et détruit finalement l'acide nitrique en excès par l'acide chlorhydrique.

Wolasensky recommande également l'emploi d'un plus grand flacon (500 à 800 cc). Il y a quelques cas où cette méthode ne peut pas s'employer.

Ces deux méthodes ne satisfont pas *J. G. Mackay* (72) qui propose une nouvelle modification de la tech-

nique primitive de Kahane. Il part de 0 gr. 25 de caoutchouc ordinaire et 0,15 d'ébonite qu'il ajoute à un mélange d'acide nitrique fumant (10 cc. d'acide de densité 1,50) et d'acide perchlorique (5 cc. d'acide de densité 1,54), puis 0,5 de brome dans un Kjeldahl, chauffe doucement jusqu'à oxydation complète, se débarrasse de l'excès d'acide nitrique, si le liquide ne devient pas incolore, refroidit, ajoute 1 à 2 cc. d'acide perchlorique et fait bouillir de nouveau, dilue à 25 cc. avec de l'eau et transvase quantitativement dans un bécher, ajoute 10 cc. de solution aqueuse de chlorhydrate d'ammonium à 5 %, ensuite 4 cc. de solution normale de potasse jusqu'à ce qu'il ne précipite plus de perchlorate de potassium, ajoute plusieurs gouttes de phénolphthaléine, renforce l'alcalinité par une nouvelle addition de potasse, filtre et dans le filtrat acidifié on dose SO_4H^2 , après avoir chassé CO_2 .

G. Frederick Smith et *A. Garrell Deem* (73) ont essayé d'appliquer au dosage du soufre dans le charbon la technique à l'acide perchlorique. Ils décrivent leur procédé, cherchent à expliquer les causes d'erreurs de la méthode qui leur donne des résultats plus bas que la méthode d'Eschka.

Tenant compte de ces critiques, *E. Kahane* et *Mme Kahane* (109) ont modifié la technique primitive de *Lematte*, *Boinot* et *Kahane*, et publié récemment une méthode qui « permet non seulement l'oxydation complète du soufre des substances organiques les plus diverses mais encore celui des substances minérales, dif-

ficiles à oxyder quantitativement en milieu acide, telles que les sulfures, hyposulfites et le soufre lui-même ».

Ils sont arrivés à ce résultat par l'association d'une petite quantité d'acide iodique au mélange nitro-perchlorique et par l'emploi d'un appareil simple composé d'une fiole de Kjeldahl portant sur un bouchon rodé un barboteur en forme de W dont les branches sont soufflées en olives allongées : la substance à attaquer est introduite dans la fiole de Kjeldahl avec les acides nitrique, perchlorique et iodique, tandis que le barboteur plongé dans un cristalliseur d'eau froide est garni d'une solution d'acide iodique en volume suffisant pour fermer le tube coudé. L'attaque de la substance se fait spontanément ou par chauffage sans nécessiter aucune précaution spéciale. Les liquides condensés dans le barboteur sont ramenés à la fin de l'opération dans la fiole « laboratoire » par simple renversement du barboteur (par rotation de 180° autour du rodage). Par ébullition de la liqueur, le barboteur est alors automatiquement rincé sans manipulations supplémentaires. L'ébullition est prolongée jusqu'à apparition des fumées d'acide perchlorique, puis l'acide iodique est réduit par l'iodure de sodium, l'hydrazine ou le formol et la majeure partie de l'excès d'acide perchlorique neutralisé à la soude. On fait ensuite le dosage de SO^4H^2 par la méthode gravimétrique habituelle.

A. Leulier et Fouillouze (74) emploient pour renforcer l'action de l'acide nitrique l'eau oxygénée à 30 %, dégageant 110 volumes d'oxygène, généralement vendue sous le nom de perhydrol.

Cette méthode a été imaginée à l'occasion de travaux sur le novarsénobenzol en 1924.

A ce moment, de nombreux chimistes se préoccupaient de rechercher un test chimique de l'activité physiologique de ce corps. On cherchait à l'établir sur le rapport entre le soufre et l'arsenic. Le dosage de ces composés avait donc une grande importance. *M. de Myttenaere* (74) avait essayé l'acide sulfurique et l'eau oxygénée pour minéraliser l'arsenic. *A. Leulier* et *Fouillouze* ont alors proposé la méthode nitroperhydrique qui permettait d'obtenir arsenic et soufre à l'état d'acide arsénique et sulfurique dans la même opération.

La technique est la suivante : 0 gr. 20 de novarsénobenzol sont placés dans un tube en verre pyrex et arrosés avec 3 cc. d'acide nitrique. Il se fait une vive attaque, des vapeurs nitreuses se dégagent.

On ajoute alors 0 cc. 5 de perhydrol, les vapeurs nitreuses cessent mais pour reprendre ensuite. On ajoute 4 à 5 cc. de perhydrol en huit ou dix fois, tant qu'il se dégage des vapeurs nitreuses.

A la fin, quand l'attaque se ralentit, il faut chauffer et même à l'ébullition, le liquide ne doit plus dégager de vapeurs rutilantes. La liqueur doit être limpide et incolore; elle contient le soufre à l'état de SO_4H^2 qu'il suffit de doser par l'une des méthodes classiques.

Mme Pohorecka-Leslez (75) a appliqué la première cette méthode au microdosage du soufre total dans les liquides biologiques. Elle procède de la façon suivante: 1 cc. d'urine ou 5 cc. de sérum sanguin désalbuminé

sont évaporés dans un vase à précipitation (bécher de 8 cm. de hauteur sur 5 cm. de diamètre), au bain-marie, à siccité ou à consistance de sirop épais.

On couvre d'un verre de montre le bécher et on traite le résidu par 2 à 3 cc. d'acide nitrique concentré en chauffant légèrement à la flamme. L'attaque finie et les vapeurs nitreuses dégagées, on ajoute goutte à goutte 3 à 5 cc. de perhydrol pour prolonger l'attaque en chauffant doucement à la flamme.

Le liquide, limpide et complètement incolore, est évaporé au bain-marie. Enfin, on ajoute au résidu quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré pour se débarrasser des azotates et on évapore à sec. On dissout alors le contenu du bécher dans quelques centimètres cubes d'eau et après filtration, si nécessaire, on pratique le microdosage de SO^4H^2 .

On doit naturellement examiner les réactifs au point de vue de leur teneur possible en soufre. Le chauffage ne se fait pas à la flamme du gaz mais sur une lampe à alcool ou de Berzelius.

Mme Pohorecka-Leslez a comparé les résultats obtenus par cette méthode, par celle de Modrakowski, de Benedict-Denis, de Wolf et Osterberg.

Les chiffres les plus hauts sont donnés par la méthode de Modrakowski (au peroxyde de sodium), mais elle ne peut être appliquée au microdosage volumétrique pratiqué par l'auteur.

Les chiffres obtenus par la méthode de A. Leulier et Fouillouze, bien qu'un peu plus bas qu'avec la méthode de Modrakowski, sont plus concordants que

ceux donnés par les autres méthodes pourtant très utilisées.

A. Lesure et Dunez (76) pratiquent également la méthode nitroperhydrique pour le dosage du soufre total du sang.

Ils procèdent comme Mme Pohorecka-Leslez mais emploient au lieu de l'acide nitrique concentré, l'acide nitrique fumant.

Konrad Lang (77) se sert de la méthode de A. Leulier et Fouillouze pour oxyder le soufre du sang et de l'urine. Pour le sang, 0 cc. 5 de sérum sont placés dans un vase jaugé de 10 cc., ensuite 2 cc. d'acide nitrique fumant.

On chauffe avec précaution sur une petite flamme en ajoutant goutte à goutte du « superoxol ». On chauffe jusqu'à résidu sec. On refroidit alors et on dose SO^4H^2 .

Nous exposerons ultérieurement les résultats que nous a donné l'application de cette méthode au dosage du soufre dans quelques produits pharmaceutiques.

Stanley R. Benedict (78) a obtenu d'excellents résultats pour les produits biologiques en employant simplement une solution concentrée de sels riches en oxygène, sans acide ni base.

Voici sa technique pour l'urine: la solution oxydante est préparée en faisant dissoudre 200 gr. de nitrate de cuivre cristallisé, 50 gr. de chlorate de sodium ou

de potassium dans un litre d'eau distillée ; 10 cc. d'urine sont mesurés dans un petit vase d'évaporation en porcelaine et 5 cc. du réactif (un peu plus de réactif si l'urine est très concentrée).

Le contenu de la capsule est évaporé en réglant le chauffage de manière à maintenir une température voisine du point d'ébullition pour éviter les pertes par projections.

Quand tout le liquide est évaporé on chauffe légèrement plus fort jusqu'à ce que tout le résidu soit noirci.

On chauffe ensuite à pleine flamme avec un brûleur de Bunsen et le contenu de la capsule est évaporé au rouge pendant 10 minutes après que le résidu noir qui a d'abord fondu est devenu sec. Ce chauffage sert à décomposer les dernières traces de nitrate et de chlorate. On laisse ensuite un peu refroidir, reprend par l'acide chlorhydrique de densité (1 : 4), chauffe jusqu'à solution parfaitement claire, transvase dans un Erlenmeyer et dose SO_4H^2 dans la solution diluée à 100 ou 150 cc.

De nombreuses expériences ont donné à l'auteur des résultats très homogènes agréant parfaitement avec la méthode de Folin très précise en suivant exactement la technique de son auteur.

Cette méthode est très employée pour le dosage du soufre dans les produits biologiques.

Donald E. Frear (79) l'a appliquée au dosage du soufre dans les végétaux. Il a étendu ses expériences à diverses familles de plantes dont la teneur en soufre est

très variée et a obtenu des résultats aussi satisfaisants qu'avec la méthode officielle au peroxyde de sodium, beaucoup plus longue à effectuer.

F. Hoffman et *Ross Aiken Gortner* (80) ont essayé de généraliser la méthode de *Benedict Denis* pour le dosage du soufre dans les composés organiques. La méthode est excellente, sauf quand il se forme des composés volatils ou sublimables.

Gauvin détermine, à l'aide d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse, le soufre total de l'urine.

M. Federer (81), cependant, a trouvé que cette méthode n'oxydant qu'une très petite partie du soufre urinaire, l'action du chlorate de potassium sur des substances telles que taurine, cystine, peptone, est très légère.

Plusieurs chimistes ont remplacé l'attaque nitrique par l'action d'une base potasse ou soude.

Ainsi opère *D. J. de Jong* (82) pour le dosage du soufre total dans les végétaux : On traite 20 grammes de matière finement divisée avec 80 cc. de solution de potasse à 1 %, chauffe 15 minutes au bain-marie en agitant, refroidit et ajoute lentement une solution saturée froide de 12 grammes de permanganate de potassium en agitant. On place dans un bain-marie bouillant jusqu'à ce que le permanganate soit réduit, environ 10 minutes. On transvase dans une capsule de nickel de 12 à 15 cc. et dessèche lentement sur une flamme

de lampe contenant une partie d'alcool méthylique et deux parties d'alcool éthylique, pendant 7 heures. Ensuite on chauffe fortement, environ une heure, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de fumées. On chauffe ensuite au rouge, rassemblant la matière au centre, refroidit, pulvérise finement avec un pilon de porcelaine et brûle jusqu'à ce que tout le carbone soit consumé. On refroidit alors complètement, dissout dans l'eau, transfère dans un Erlenmeyer, ajoute une quantité suffisante de solution d'acide chlorhydrique bromé (100 cc. d'acide chlorhydrique à 25 % et 5 cc. de solution saturée de brome) pour acidifier, soit 20 cc. en général. On chauffe quelques heures au bain-marie et on filtre. On lave avec l'acide chlorhydrique à 25 % (une goutte pour 600 cc.), évapore à sec, mouille avec l'acide chlorhydrique, on sèche. On répète trois fois ces opérations. Enfin on remet une heure au bain-marie et élimine la silice par filtration, après quoi on dose SO^4H^2 .

Les oxydes de manganèse provenant de la réduction du permanganate retiennent du soufre, surtout si on ne filtre pas de suite. Pour le récupérer, l'auteur conseille de traiter le précipité par l'acide chlorhydrique, de chauffer jusqu'à dissolution, de diluer et filtrer, ensuite évaporer à sec, humecter avec l'acide chlorhydrique, évaporer à nouveau à sec, reprendre enfin par l'eau chlorhydrique et doser SO^4H^2 .

En général, les quantités de soufre absorbées par les oxydes de manganèse ne sont pas considérables. La détermination doit cependant en être faite si on veut avoir des résultats précis.

L'auteur a obtenu des résultats qui ne laissent rien à désirer.

La méthode convient très bien pour des quantités de soufre inférieures à 1 gr. %, de 0 gr. 3 à 0 gr. 8 dans les exemples donnés par l'auteur.

M. Stockholm et *F. Koch* (83) font agir sur la substance soufrée une solution diluée de soude à 25 %, font évaporer au bain-marie, continuent l'attaque par l'eau oxygénée concentrée, reprennent par l'acide nitrique, évaporent, ajoutent de l'acide nitrique et du brome et dosent SO^4H^2 dans le résidu repris par l'acide chlorhydrique, filtré si besoin est, après avoir chassé l'excès d'acide nitrique et de brome.

G. Denigès (83) donne pour le dosage du soufre la technique suivante : On traite par de la lessive de soude de densité 1,33 et un peu d'eau. On fait bouillir 5 minutes. Ce traitement fait passer le soufre libre à l'état de polysulfure et de thiosulfate qu'on oxyde plus complètement en faisant bouillir avec de l'hypobromite de sodium récemment préparé (2 cc. de brome, 10 cc. de soude densité 1,33, 20 cc. d'eau). Pour achever l'oxydation on ajoute, après avoir retiré du feu, de l'acide chlorhydrique au tiers, jusqu'à réaction fortement acide, ce dont on est averti par l'apparition persistante de brome libre colorant en rouge la liqueur. On porte alors à l'ébullition et le brome achève l'oxydation.

La liqueur, souvent troublée par du soufre en suspension, devient absolument limpide, on continue l'ébullition en agitant le matras pour chasser l'excès de brome et la liqueur devient incolore. Cependant,

on peut s'arrêter sans inconvénient alors que la liqueur est un peu jaunâtre, la présence de traces de brome libre ne gênant pas le dosage ultérieur de SO^4H^2 .

Il y a de nombreuses années, en 1853, *Beudant*, *Daguin* et *Rivot* (84) ont imaginé une méthode réalisant l'oxydation du soufre par l'action oxydante du chlore en milieu alcalin. On commence par chauffer le corps soufré pendant quelques heures dans une dissolution alcaline chaude et concentrée, potasse par exemple. Dans la liqueur on fait alors arriver du chlore, en très peu de temps le soufre passe à l'état d'acide sulfurique et reste dissous à l'état de sel alcalin. Il suffit alors de réacidifier par HCl et de doser SO^4H^2 .

Cette méthode applicable au dosage du soufre libre et du soufre des minerais a donné des résultats beaucoup plus satisfaisants que les méthodes à l'eau régale employées alors.

III. — MÉTHODES MIXTES

Un certain nombre de techniques combinent l'action des oxydants gazeux et liquides. La plupart des méthodes de dosage du soufre dans les gaz ou vapeurs sont de cette sorte. On soumet gaz ou corps volatils à la combustion dans l'air ou l'oxygène et on achève l'oxydation en recevant les gaz dans des solutions oxydantes.

Pour doser le soufre dans l'acétylène, *Fraenkel* (85) a adopté la méthode de *Drehschmidt*.

Le gaz produit par un poids donné de carbure de calcium est mesuré et ensuite brûlé dans un brûleur spécial (de Bunsen), soumis à l'action d'un appareil à vide.

Les produits de la combustion passent à travers un tube d'absorption à 10 bulbes contenant respectivement eau et hypobromite.

Une fois la combustion terminée, la cheminée est remplie d'eau chaude acidifiée par HCl, on laisse reposer plusieurs heures, on réunit au contenu des bulbes et on dose SO_4H^2 après avoir éliminé la silice.

L'acétylène requiert 12,5 fois son volume d'air pour que la combustion soit complète.

M. Dickerts (86), pour doser le soufre du gaz d'éclairage, pratique la combustion du gaz et fait arriver les produits de combustion dans une solution alcaline de perhydrol. Il avait d'abord employé une solution faite avec 10 cc. de perhydrol et 75 cc. de soude à 33° Baumé. On obtenait de la sorte un liquide contenant en suspension de petits cristaux de peroxyde de sodium à 8 molécules d'eau.

E. Bosshard et *C. Horst* (87) firent, avec cette méthode et celle de *Drehschmidt*, des dosages de soufre sur trois prises d'essais.

Les chiffres donnés par la méthode de *Drehschmidt* furent beaucoup plus élevés et homogènes.

En acidifiant la solution d'absorption de *Dickerts*

et complétant l'oxydation par l'ébullition les résultats n'étaient pas plus satisfaisants.

M. Dickerts modifie alors sa solution d'absorption, il la prépare en ajoutant au perhydrol une solution de soude à 75 % ; il obtient ainsi un milieu constitué par une masse humide de cristaux de peroxyde de sodium à 8 molécules d'eau.

Avec une telle solution tout le soufre est quantitativement oxydé.

H. A. J. Pieters (88) se contente de passer les produits de la combustion du gaz d'éclairage dans de l'eau oxygénée à 3 %.

J. H. Steinkamp (89) refroidit les gaz de combustion à la température de la pièce, en employant un serpentín de verre qu'il adjoint à l'appareil de combustion.

A cette température l'oxydation en SO_4H^2 se fait plus facilement.

W. J. Müller, H. Hiller et E. Klaude (90) ont imaginé dernièrement une méthode de dosage du soufre dans les combustibles.

La substance à analyser est gazéifiée dans un tube de combustion spéciale avec l'azote, les gaz mélangés avec de l'oxygène et passés à travers de la ponce imprégnée de bioxyde de cérium. Le résidu non gazéifié est ensuite oxydé par contact direct avec de l'oxygène. On absorbe les produits de combustion dans une solution ammoniacale de perhydrol.

Les résultats pour les charbons et les cokes concordent parfaitement avec ceux obtenus avec les méthodes usuelles.

A. Heczko (91) dose le soufre des pyrites en pratiquant une combustion dans un tube de quartz dont les extrémités sont refroidies par l'eau. La partie antérieure du tube est chauffée pour prévenir un appel d'eau et la condensation de SO^3 et la partie contenant la nacelle de platine est chauffée. Des étoiles de platine chauffées servent de catalyseur et trois nacelles remplies de carbonate de soude absorbent SO^3 . Après complète oxydation, les contenus de ces dernières sont dissous, on ajoute une solution de brome dans le bromure de potassium, on chasse l'excès de brome par l'ébullition.

D'autres méthodes combinent l'oxydation en milieu liquide avec la fusion ou la calcination en présence de sels oxygénés et l'action du brome.

T. St. Waranis (92) procède ainsi pour le dosage du soufre : On place 0,2 à 0,40 de substance soufrée finement pulvérisée dans un creuset d'argent spacieux, avec un mélange de 10 grammes de potasse libre de sulfates et 5 grammes de Na^2O^2 ; on mélange avec soin et chauffe sur un four à 75-85°.

Quand le mélange commence à fondre, généralement après 15 minutes, le creuset est chauffé à flamme libre jusqu'à ce que le mélange soit un liquide clair.

On le laisse quelques instants dans cet état ; le mélange refroidi est dissous dans l'eau, la solution traitée avec l'acide chlorhydrique bromé, filtrée et bouillie jusqu'à ce que tout le brome soit chassé. On dose ensuite SO^4H^2 .

Pour le dosage du soufre dans le charbon, 1 gramme de substance est intimement mélangée dans un creuset de porcelaine avec 2 grammes d'oxyde de cuivre et 1 gramme de carbonate de soude anhydre.

Le creuset est chauffé en remuant de temps en temps ; l'action est complète en 2 heures environ. Quand le creuset est froid, on le transporte dans un grand béccher humecté avec de l'eau de brome et on traite le résidu avec de l'acide chlorhydrique et de l'eau de brome, chauffe pour effectuer la solution et pour chasser l'excès de brome, filtre et dose le soufre dans le filtrat.

Asboth (17) emploie pour le dosage du soufre la méthode suivante : dans un creuset de nickel ou d'argent on mélange 0 gr. 20 à 0 gr. 50 de substance pulvérisée avec 10 grammes de carbonate de sodium calciné et 5 gr. de Na^2O^2 , on chauffe sur une petite flamme de façon à ce qu'elle ne touche pas le creuset. Lorsque le mélange commence à fondre, on renforce la flamme et chauffe jusqu'à ce que la masse fondue soit devenue limpide. Le résultat est plus sûr encore en chauffant le creuset pendant un quart d'heure dans l'étuve, puis en le portant pendant une heure progressivement à 400° dans un bloc chauffant en aluminium de Staelher et finalement au four électrique à moufle,

une heure au rouge sombre, puis au rouge vif. On arrive ainsi à bien décomposer les sulfoacides aromatiques.

Il est indispensable d'employer le carbonate et le bioxyde de sodium dans les rapports de quantités indiquées, car lorsqu'on emploie par exemple, d'après Hempel, deux parties de carbonate de sodium et quatre parties de bioxyde de sodium, le mélange détone. Ceci se produit aussi lorsqu'on chauffe trop fort dès le début. Après refroidissement la masse fondue est reprise par l'eau. Une fois qu'elle est entièrement dissoute on y ajoute un excès d'eau de brome afin de transformer en sulfates les sulfures qui pourraient y être contenus et on chauffe encore pendant une demi-heure à une heure au bain-marie. Dans ces conditions la solution alcaline aqueuse prend une coloration brune par suite de l'oxydation du protoxyde de nickel partiellement dissous en sesquioxyle. Une fois l'oxydation terminée on sort le creuset de la capsule de porcelaine et la lave soigneusement à l'eau chaude. il est important d'additionner l'eau de brome avant de sortir le creuset de la solution, en ne le faisant pas on aurait un déficit de soufre. Cela provient de la transformation des sulfures alcalins encore présents au contact de l'hydrate de protoxyde de nickel en hydroxyde alcalin et sulfure de nickel et aussi du fait que lorsqu'on filtre ce dernier, il reste sur le filtre à l'état insoluble. Pendant les lavages il arrive souvent qu'un peu d'oxyde de nickel finement divisé passe à travers le filtre, il se trouve alors entraîné avec le sulfate de baryte lors de la précipitation de SO^4H^2 . Afin de remédier à cet inconvénient il est bon d'ajou-

ter avant la filtration une pincée d'oxyde de magnésium à la solution alcaline, on obtient ainsi des liqueurs filtrées absolument limpides.

On élimine la silice et on dose SO^4H^2 .

I. Bay (93) a appliqué au dosage du soufre des composés organiques la méthode suivante : dans un tube à combustion il place un tampon d'amiante de 3 cm., 10 cm. d'un mélange à parties égales de carbonate de sodium et oxyde de magnésium, 10 cm. du même mélange avec la substance, ensuite 20 cm. du mélange de carbonate de sodium et oxyde de magnésium, finalement 20 cc. d'oxyde magnésium avec un tampon d'amiante ; un bulbe de Liebig est attaché au tube pour arrêter les dernières traces de composés soufrés. On pratique la combustion dans un courant d'oxygène. Le contenu du tube et du bulbe sont traités avec l'acide chlorhydrique dilué, le brome chassé par l'ébullition et SO^4H^2 dosé.

Les résultats concordent avec ceux donnés par la méthode de Carius.

Quelques méthodes commencent l'oxydation par l'acide nitrique et l'achèvent par fusion avec les alcalins, peroxydes, oxydes, carbonates, nitrates.

Ces techniques sont très employées dans la pratique industrielle.

Signalons la méthode de *Henriques-Wagner* (94) pour le dosage du soufre dans le caoutchouc.

Wagner chauffe avec précaution 1 gramme de subs-

tance avec 5 cc. d'acide nitrique fumant jusqu'à ce que la réaction violente ait cessé. La solution diluée, rendue alcaline avec la soude caustique est transvasée dans un creuset de nickel. Environ 5 grammes de carbonate de soude anhydre sont de nouveau ajoutés, la masse évaporée à sec et chauffée jusqu'à ce que l'oxydation soit complète.

Le résidu est repris par l'eau, acidifié avec l'acide chlorhydrique et après élimination de la silice SO^4Ba est précipité.

Cependant, à la suite d'autres expériences de contrôle, il parut à l'auteur qu'une quantité importante de soufre était volatilisée dans l'évaporation de l'acide nitrique. On maîtrise cette cause d'erreurs en alcalinisant la solution et évaporant dans un creuset de nickel.

Waters et Tuttle emploient l'acide nitrique bromé et la fusion aux carbonates alcalins.

P. Dekker considère cette méthode comme très satisfaisante ; il la modifie toutefois en remplaçant la fusion par une digestion dans l'acide nitrique contenant du nitrate de magnésie pour abaisser le point d'ébullition, ajoutant en dernier lieu du brome, puis de l'acide chlorhydrique.

A. M. Munro (95) attaque par l'acide nitrique concentré, puis il ajoute du peroxyde de sodium par petites portions, le contenu du flacon est chauffé doucement, évaporé presque à sec et SO^4H^2 dosé.

G. Bertrand (96) transforme la totalité du soufre du caoutchouc en sulfate alcalin en oxydant la substance à analyser d'abord partiellement par chauffage avec un peu d'acide nitrique fumant dans un matras ouvert, puis complètement, après addition d'un excès de nitrates et de carbonates alcalins par fusion dans un creuset de nickel. Le chauffage se fait au moyen d'un petit four et d'un bain-marie chauffés électriquement pour éviter le soufre des flammes de gaz.

Quand l'attaque est terminée, qu'il n'y a plus de dégagement de CO^2 , on laisse refroidir, on reprend par l'eau, verse dans une capsule de porcelaine, additionne de 20 cc. de solution concentrée d'acide chlorhydrique et évapore à sec. On arrose encore une fois avec 10 cc. d' HCl et évapore à sec. Ce double traitement a pour but de chasser l'acide nitrique et d'insolubiliser la silice.

Il n'y a plus qu'à humecter d'acide chlorhydrique, ajouter de l'eau, filtrer, et doser SO^4H^2 .

G. Bertrand a par la suite appliqué cette méthode au dosage du soufre dans les recherches de chimie agricole en collaboration avec *Silberstein*. Ils ont comparé les résultats obtenus avec leur méthode et ceux fournis par des techniques employés jusqu'alors. Leurs expériences ont été faites sur une terre de jardin relativement riche en soufre.

Ils ont fait deux dosages en calcinant au rouge naissant au four à moufle 5 grammes de terre, en ajoutant après refroidissement 10 grammes d'un mélange équimoléculaire de nitrate et de carbonate de sodium rechauffant au four électrique en creuset de nickel et continuant l'opération comme précédemment.

La moyenne des deux dosages montre une perte de soufre de 41 gr. 40 %. Deux autres déterminations ont été pratiquées sur le même échantillon de terre, ainsi : 5 grammes de terre ont été traités directement dans le creuset de nickel par le mélange équimoléculaire de nitrate et de carbonate (10 grammes). On a incorporé à la terre environ les $\frac{4}{5}$ du mélange, le reste servant de couverture. La moyenne des deux dosages indique une perte de 13,1 %. Leur méthode donne au contraire des résultats précis, aussi a-t-elle été généralisée.

L. Boisselet l'a appliquée au dosage du soufre des combustibles.

A. Morel et *P. Sisley* (97) au dosage du soufre dans les diverses soies naturelles.

Dans leur traité de pharmacie chimique, *Lebeau* et *Courtois* en indiquent l'emploi dans l'essai de l'ichtyolsulfonate d'ammonium pour le dosage du soufre total.

IV. — MÉTHODES UTILISANT UN PHÉNOMÈNE PHYSIQUE

Nous mettons à part un certain nombre de méthodes réalisant l'oxydation au moyen d'un phénomène physique, l'électrolyse par exemple.

Gasparini (98) a imaginé pour le dosage du soufre des substances organiques de faire dissoudre le produit analysé dans de l'acide nitrique et d'électrolyser la solution.

L'oxydation est produite par les ions libérés sous l'influence du courant. L'appareillage est assez compliqué.

Spence et Young ont appliqué au caoutchouc, en la simplifiant, la méthode de Gasparini : l'échantillon de caoutchouc à analyser, 0 gr. 50 environ, est mis dans un grand bécber de 200 cc. en verre d'léna et couvert avec de l'acide nitrique de densité 1,4. Le bécber est couvert par une cloche de verre et très doucement chauffé au bain de vapeur.

Dès que la réaction commence, on cesse de chauffer et on laisse la solution se faire. A cette solution on ajoute 30 cc. d'acide nitrique de densité 1,5, la cloche de verre est lavée avec ce même acide. On fait alors passer un courant entre des électrodes de feuille de platine, on enlève ensuite les électrodes et on les lave à l'eau en réunissant les eaux de lavage à l'acide azotique, on ajoute environ 1 gramme de carbonate de sodium pur et la solution est évaporée à sec. Le résidu est mouillé avec l'acide chlorhydrique concentré et réévaporé à sec. On dissout dans l'eau chaude, filtre si cela est nécessaire et dose SO^4H^2 .

B. — Dosage de l'acide sulfurique

Nous avons dit que le problème du dosage du soufre se résolvait en deux étapes ; les nombreuses méthodes que nous venons de décrire s'efforcent de franchir la première, l'obtention de l'ion SO^4 ; il nous reste à

rappeler les diverses techniques qui permettent de doser l'acide sulfurique formé.

Nous distinguerons :

I. — Les méthodes utilisant la précipitation de l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte insoluble.

II. — Les méthodes utilisant la précipitation de l'acide sulfurique à l'état de sulfate de benzidine insoluble.

III. — Les méthodes colorimétriques à la benzidine.

IV. — La méthode de dosage de l'acide sulfurique de A. Boivin.

V. — Les méthodes utilisant un phénomène physique.

I. — MÉTHODE DE DOSAGE DE SO_4H^2 A L'ÉTAT DE SULFATE DE BARYTE INSOLUBLE

1° *Directement.* — A) *par pesée à l'état de sulfate de baryte.*

Nous décrirons cette méthode avec plus de détails dans l'exposé de nos recherches, nous rappellerons simplement ici que la précipitation se fait en solution chlorhydrique diluée par une solution étendue de chlorure de baryum. Bien exécutée, cette méthode donne des résultats très précis, erreur de moins de 0,5 % ; malheureusement la présence de certains corps, particulièrement les électrolytes, influent souvent d'une façon assez considérable sur la précipitation, ce qui nuit à la correction des résultats.

Dès 1853, *Beudant, Daquin et Rivot* (84) ont re-

marqué que le sulfate de baryte entraînait une partie des sels en dissolution dans le milieu d'oxydation. Pour l'en débarrasser ils lavent le précipité longtemps à l'eau, le calcinent, le mettent à digérer dans l'acide chlorhydrique et le chlorure de baryum et ne pèsent qu'après avoir lavé et calciné une seconde fois.

E. Ruppin (99) a remarqué que le sulfate de baryte retient une certaine quantité du chlorure de baryum de la solution précipitante. Pour éliminer cette cause d'erreur il laisse le précipité se reposer jusqu'au jour suivant et lave avec de l'acide nitrique dilué, afin d'entraîner les sels fixés sur le sulfate de baryte.

M. Huybrechts (100) a étudié l'influence de l'acidité et de la dilution du milieu sur le précipité, dans le cas du dosage du soufre des pyrites. SO_4H^2 doit être précipité dans des solutions diluées dont l'acidité en acide chlorhydrique varie entre 0,7 et 1 %. Le volume total ne doit pas dépasser 500 cc.

Pour cette acidité il est bon d'avoir une solution de BaCl^2 à 12 %. Les métaux présents, le fer par exemple, doivent être éliminés.

La solution de BaCl^2 diluée à 100 cc. et chauffée à 100° est ajoutée à la solution de SO_4H^2 à 100° , le volume total étant 500 cc. On élimine les métaux présents, le fer en particulier ; on fait bouillir la solution et le précipité et laisse déposer jusqu'au jour suivant. On filtre, lave à l'eau bouillante et pèse après incinération. L'erreur due à l'inclusion de Cl est légère et suffisamment compensée par la minime solubilité du

précipité. Quand la quantité de SO^4H^2 à doser est faible le volume total de liquide doit être inférieur à 500.

H. Koelsch (101) a étudié l'influence du fer sur la précipitation du sulfate de baryte. Il a remarqué que l'élimination préalable du fer a peu d'effet sur la justesse des résultats. La principale impureté dans les deux cas est le chlorure de baryum dont le poids atteint environ 7 % du sulfate de baryte pesé.

Vernon K. Krieble et Autrey W. Mangum (102) font de nombreuses expériences pour déterminer les meilleures conditions de précipitation dans un milieu riche en électrolytes, chlorure de sodium en particulier. Si la quantité de soufre est supérieure à 1 %, SO^4H^2 doit être dosé dans un volume total de 150 cc., la précipitation doit se faire en ajoutant goutte à goutte 3 à 5 cc. de solution de chlorure de baryum à 10 %. On verse finalement 10 cc. à la fois, fait bouillir 10 minutes, laisse reposer, filtre, lave et pèse après incinération. Si la prise d'essai contient moins de 1 % de soufre, il est préférable d'évaporer à 100 cc. ou même moins, d'employer un plus petit excès d'acide chlorhydrique, de faire bouillir plus longtemps et de laisser reposer une douzaine d'heures.

D. Balareff (103) a étudié la possibilité de formation d'un complexe baryum-acide sulfurique. A la suite d'une série d'expériences l'auteur a établi l'existence d'un acide répondant à la formule $\text{H}^2\text{Ba}^5(\text{SO}^4)^6$ dont le sel de baryum est obtenu en ajoutant du chlorure de baryum dilué à l'acide sulfurique dilué. Une éléva-

tion de la température et la présence d'acide chlorhydrique transforme ce dernier composé en sulfate de baryte SO_4Ba .

En présence de sels de potassium et particulièrement dans la solution froide, le sel de potassium de l'acide est formé, les sels de strontium et de calcium de cet acide peuvent être précipités quand le strontium et le calcium accompagnent le baryum. Les erreurs par adsorption et occlusion peuvent jouer un rôle, mais de toute évidence il ne se forme pas de sels doubles, tels que BaClSO_4 , BaCl , $\text{BaK}^2(\text{SO}_4)^2$. Ces conclusions sont basées en partie sur les résultats d'analyses gravimétriques, en partie sur l'étude du précipité et l'aspect sous le microscope.

Tout cela souligne la nécessité d'effectuer la précipitation à chaud et en milieu chlorhydrique.

Quelques années après ce chimiste étudia plus particulièrement les causes d'erreurs dans la précipitation du sulfate de baryte ; il montra qu'une solution chaude conservant une grande quantité d'acide tend à diminuer la grandeur des surfaces d'adsorption, mais ne peut les faire disparaître. Pour pouvoir réaliser la précipitation avec une adsorption minima de sels sur le précipité il faudrait étudier en détail les phénomènes d'absorption auxquels est soumis le sulfate de baryte.

G. Thanheiser et P. Dickens (104) ont étudié les effets de l'agitation sur des réactions variées de précipitation. Dans le cas du sulfate de baryte ils notent que la précipitation du soufre est totale en agitant 10 minutes.

Donc pour opérer dans les meilleures conditions, il faut : 1° avoir un milieu de dosage pauvre en électrolytes autant que possible ; 2° proportionner le volume de liquide où l'on effectue la précipitation et la concentration des réactifs précipitants à la quantité de SO_4H^2 que l'on veut doser ; 3° précipiter en milieu chlorhydrique à chaud en versant goutte à goutte le chlorure de baryum et laisser bouillir quelques minutes ; 4° laisser reposer le précipité.

Les traités de chimie analytique récents tiennent compte de ces faits ; néanmoins les avis divergent sur le temps de repos du précipité.

E. Barral laisse reposer 24 heures. *G. Denigès*, par contre, 10 minutes seulement. D'une façon générale cependant, les chimistes conseillent un long temps de repos, 12 à 24 heures. L'évaluation pondérale par sulfate de baryte reste la méthode la plus sûre pour doser l'ion SO_4 .

C'est la méthode de référence par excellence.

Quand on opère sur des prises d'essai de quelques milligrammes, ce qui est le cas lorsqu'on emploie une microtechnique d'oxydation telle que celle de *J. Donau* (micro-Carius), on emploie un creuset de Neubauer, qui permet à la fois de recueillir, laver, sécher et peser le précipité. On s'assure auparavant qu'il est assez étanche pour retenir le précipité. Souvent un creuset de ce genre n'acquiert cette propriété que lorsqu'on a filtré plusieurs fois le sulfate de baryte, les grands pores se trouvent alors bouchés.

Pendant la calcination, on veillera à ce que le creuset mince n'arrive pas au contact de la flamme ; on le placera de préférence sur une lame de platine (couvercle de creuset) que l'on chauffera au rouge.

E. Eigenberger (105) facilite la filtration du précipité ténu du sulfate de baryte en ajoutant une solution colloïdale aqueuse de celluloïd incolore. Cette solution s'obtient en faisant dissoudre 5 grammes de celluloïd incolore dans 250 cc. d'acétone en chauffant avec un condensateur à reflux.

Lorsqu'on a obtenu un liquide homogène, on ajoute un égal volume d'alcool et distille au bain-marie jusqu'à réduction à 250. On ajoute de nouveau 250 cc. d'alcool et filtre au coton. On mélange 10 cc. de la dissolution de celluloïd avec 2 cc. d'acétate d'éthyle, distille cette solution claire (en imprimant un mouvement de rotation au flacon) dans une quantité d'eau suffisante pour donner un trouble opalescent. On ajoute alors ce sol de celluloïd dans la proportion de 0,1 du poids de sulfate de baryte.

On peut, à l'aide de cette modification, remplacer le creuset de platine de Pregl et Donau par un simple creuset filtre de porcelaine.

B) *Dosage du sulfate de baryte par néphélométrie* (69)

Ces méthodes trouvent leur application quand on a de très petites quantités de SO_4H^2 à doser, elles nécessitent une ou plusieurs solutions de titre connu et

voisin de celui de la solution à doser et c'est par comparaison de l'intensité du trouble dû au sulfate de baryte dans la solution titrée, et dans la solution à doser qu'on déduit la teneur en SO_4H^2 de cette dernière. Ces intensités se mesurent au photomètre. La condition essentielle pour ce genre de mesure est d'obtenir un précipité à grains toujours identiques, donnant une solution colloïdale stable.

L'absorption de lumière variant avec l'état de division de la matière en suspension, il faut, ainsi que le remarque Verne, fixer rigoureusement toutes les conditions de l'expérience susceptibles d'avoir une influence sur la dimension des particules du précipité, ou, ce qui est mieux, il faut trouver des conditions de milieu telles qu'aucune condition physique (mode d'introduction de réactifs, agitation, changement de température) n'intervienne pour modifier la nature du précipité.

W. Denis, dans sa première méthode de dosage des sulfates du sang, facilite la formation du précipité colloïdal par l'addition de chlorure de sodium et nitrate d'ammoniaque à la solution à précipiter.

Maxwell, Bischoff et Batherwick rejettent l'emploi du chlorure de sodium, qui peut faire cristalliser du sulfate de baryte ; ils ajoutent aux solutions à doser et aux solutions étalons faiblement acides 0 gr. 10 d'un mélange très bien pulvérisé à parties égales de chlorure de baryum et oxalate de potassium.

W. Denis et Mlle Reed ont utilisé une méthode

plus avantageuse. Ils emploient comme stabilisant le chlorure de sodium et la gélatine et ils recommandent de préparer en même temps la solution à titrer et la solution étalon.

L'influence que peut exercer la présence des autres sels a été aussi étudiée. Dans les liquides biologiques les plus gênants sont les phosphates. Le phosphate de baryte qui peut se former est insoluble en milieu légèrement acide, neutre ou alcalin. La solution doit être acide, pas trop cependant, afin de ne pas solubiliser un peu de sulfate de baryte. Ils ajoutent que pour un pH 3 à 3,8, la précipitation du sulfate de baryte est optimum et celle du phosphate de baryte nulle. Leur technique en ce qui concerne l'obtention du tube étalon est la suivante : ajouter dans l'ordre et comparer après 15 minutes de repos :

Solution étalon de sulfate de potassium à 0 mgr. 05 ou 0 mgr. 10 par cc. 1 cm³ :

N
HCl — 25 cc.
10
NaOH 0,6 N 1 cm.

Solution de gélatine à 5 % privée de sulfate, 1 cc.

Solution de Cl²Ba à 5 %, 1 cc.

Les dosages ne doivent être considérés comme exacts que pour des doses de soufre comprises entre 0 mgr. 02, 0 mgr. 16 et 0 mgr. 20 par cc. de solution étalon. Au-dessous de 0 mgr. 02 le trouble n'est pas assez abondant pour être observé et au-dessus de 0 mgr. 20 le sulfate de baryte précipite en particules

de grosseurs différentes d'une solution colloïdale et peut déposer.

La gélatine stabilise le précipité ; mais, au bout de 15 minutes seulement, comme l'ont remarqué Bourtalic et G. Perreau.

C) *Dosage du sulfate de baryte par turbidimétrie*

B. Tykoé et Jindrich-Streit (106), après avoir oxydé à l'état de sulfate le soufre du charbon, dosent SO_4H^2 à l'aide d'un turbidimètre en l'évaluant d'après la profondeur de la solution sous laquelle une flamme disparaît.

D) *Dosage du sulfate de baryte par sédimentation* (69)

Hamburger précipite la solution chlorhydrique de sulfates par une solution de chlorure de baryum contenant de l'acétone, puis il centrifuge jusqu'à volume constant du précipité dans des tubes spéciaux capillaires et calibrés. Cette méthode, qui consiste à lire la hauteur du sédiment obtenu, fut appliquée au sang par S. de Boer, mais elle a été abandonnée.

E) *Dosage volumétrique direct de SO_4H^2 sous forme de sulfate de baryte* (69)

Robert F. Le Guyon opère par centrifugo-volumétrie, il arrête l'addition de chlorure de baryum, quand

après une nouvelle centrifugation le liquide surnageant ne donne plus de précipité avec une nouvelle goutte de chlorure de baryum.

F) *Dosage volumétrique indirect de SO^4H^2 après précipitation à l'état de sulfate de baryte*

Plusieurs chimistes additionnent la solution de SO^4H^2 à titrer d'une quantité connue et en excès de solution de chlorure de baryum et titrent cet excès par des procédés divers.

Snadjer (43), pour le dosage du soufre dans les pyrites, ajoute un excès de chlorure de baryum et titre à chaud avec une solution de carbonate de soude en présence de phtaléine.

E. Martin (61) dose le soufre des pyrites de fer de la façon suivante: la solution contenant SO^4H^2 est neutralisée en présence de méthylorange, débarrassée de CO^2 par ébullition. On ajoute alors un excès d'hydrate de baryum, une goutte de phénolphtaléine, on fait passer CO^2 pur jusqu'à ce que la couleur rose disparaisse. On filtre, lave à l'eau chaude mais non bouillante, refroidit et titre avec solution titrée de HCl l'excès de carbonate de baryte.

E. A. Cunningham (110), pour le dosage du soufre du charbon, procède ainsi: la solution contenant SO^4H^2 est additionnée d'un volume connu de solution titrée de chlorure de baryum et de carbonate de sodium.

On dose le carbonate de baryte formé à l'aide d'une solution titrée d'acide chlorhydrique en présence de méthylorange.

L'auteur a fait des déterminations parallèles à l'aide de cette méthode et de la méthode gravimétrique ; les résultats concordent parfaitement.

M. Holliger (4) précipite SO_4H^2 par le chromate de baryum, la précipitation de BaSO_4 donne naissance à une quantité équivalente de chromate soluble alcalin. Après avoir éliminé SO_4Ba et l'excès de réactif par filtration, le chromate alcalin est décomposé dans le filtrat par l'iodure de potassium et l'iode qui en résulte est titré par l'hyposulfite.

Cordier ajoute un excès de solution titrée de BaCl_2 en milieu légèrement acidifié par HCl , précipite l'excès avec un mélange d'ammoniaque et de carbonate d'ammoniaque, filtre rapidement le précipité de sulfate et carbonate de baryte, titre le carbonate de baryte avec une solution titrée d'acide nitrique correspondant au chlorure de baryum et évalue l'excès d'acide nitrique avec une solution titrée d'alcali.

G) *Dosage indirect du sulfate de baryte*
par colorimétrie (69)

Konrad Lang (77) précipite SO_4H^2 par un excès de solution de chromate de baryum en milieu acide minéral.

Cet excès n'est soluble qu'en milieu acide minéral et

est précipité par addition d'hydrate de calcium. L'ion CrO^4 resté en solution est dosé colorimétriquement par la diphénylcarbazine qui donne une coloration rose due à la formation de diphénylcarbazone.

D'après l'auteur les limites de cette méthode sont données par celles de la solubilité du CrO^4Ba ; solubilité sensiblement de même ordre que celle du sulfate de baryte qui est à 18° de 3 mgr. 8 par litre d'eau, ce qui correspond à 1 mgr. 5 de SO^4H^2 . L'erreur est généralement inférieure à 2 % si on consomme 20 à 80 % du chromate utilisé.

H) *Dosage indirect du sulfate de baryte
par gazométrie (69)*

D. D. Van Slyke, A. Hiller et K. C. Berthelsen, dosant les bases totales du sérum sanguin après minéralisation sous forme de sulfates, ont employé la méthode suivante : Si on fait agir sur la solution de SO^4H^2 de l'iodate de baryum insoluble dans des conditions déterminées, il y a formation en certaines proportions d'iodates solubles que l'on fait réagir sur l'hydrazine dans l'appareil de Van Slyke. De la quantité d'azote dégagé on déduit la quantité de SO^4H^2 .

II. — MÉTHODES DE DOSAGE DE SO^4H^2 A L'ÉTAT
DE SULFATE DE BENZIDINE INSOLUBLE

Ces méthodes dosent H^2SO^4 par un alcali en se servant comme intermédiaire du sulfate de benzidine,

composé insoluble, très facilement hydrolysable à l'ébullition.

La plupart des méthodes dosent l'acide du sulfate de benzidine

Ainsi que le remarque *M. Chatron* (69), la précipitation intégrale et sélective du sulfate de benzidine n'est pas facile à réaliser. Pour opérer dans de bonnes conditions, il faut : 1° un milieu suffisamment acide pour éviter la précipitation de la benzidine base et de ses sels autre que le sulfate ; 2° un milieu point trop acide cependant pour ne pas augmenter la solubilité du sulfate de benzidine et ne pas surcharger de dichlorhydrate le précipité ; 3° un excès de liqueur précipitante pour assurer une plus grande insolubilité du sulfate formé.

On ne peut évidemment simultanément assurer la complète précipitation du sulfate de benzidine et éviter la moindre surcharge due à du dichlorhydrate.

La surcharge du précipité peut être due à des sels de benzidine autres que le chlorure, notamment le phosphate. Le pH à réaliser pour ne précipiter que le sulfate dépend de la teneur en phosphates. Il est compris entre 2 et 3 pour les solutions peu riches, mais il doit être de 1,2 pour les solutions à teneur plus élevée mais renfermant cependant moins de 5 grammes de P^2O^5 par litre. Il est donc des cas où il faut éliminer les phosphates au préalable, comme le fait *Fiske*, ou chercher un solubilisant de phosphate sans action sur le sulfate.

La plupart des auteurs emploient une solution chlorhydrique de chlorhydrate de benzidine.

Raschig prépare une solution à 40 grammes de benzidine base par litre qu'il dilue au 1/20° pour le dosage, l'exactitude des résultats varie avec la quantité de SO^4H^2 présente.

D'après *L. W. Haase*, pour les doses supérieures à 80 mgr % l'erreur est de 1 %; pour des teneurs comprises entre 30 et 80 mgr., elle est de 5 à 10 %; pour des teneurs inférieures à 30 mgr. la méthode ne doit plus être employée.

Raschig a conseillé dans ce cas-là l'emploi de la solution mère de benzidine à 40 grammes par litre pour ne pas diluer la solution à doser et par suite ne pas augmenter la solubilité du sulfate de benzidine. De plus, il introduit une correction due à la solubilité de ce sulfate dans un même volume de composition identique mais privée de sulfate.

Dans le cas où l'on ajoute au volume de solution à doser son 20° de la solution suivante : benzidine 4 gr., acide chlorhydrique pur 5 cc., eau distillée q. s. p. 100 cc., la correction est de 1 mgr. 5 de SO^3 par litre.

Gauvin, *Skarzinski*, *Cordier*, *Bauzil* (111) emploient pour le dosage des sulfates urinaires une méthode analogue. De nombreux chimistes l'ont substituée dans certains cas à la méthode gravimétrique, plus délicate et longue dans l'analyse des produits les plus divers.

A. Leulier et *Fouillouze* (74) l'emploient pour le

novarsénobenzol ; ils trouvent sensiblement les mêmes résultats que par la méthode au sulfate de baryte.

K. K. Jarvinen et Heczko (91) emploient la méthode benzidinique pour le dosage du soufre des minerais.

Quand les doses de sulfates à doser sont très minimes, dans le sang par exemple, les conditions données par Raschig ne sont plus suffisantes pour assurer la précision des résultats.

Mme Pohorecka-Leslez (75), *Lesure et Dunez* (76), *M. Chatron* (69) ont mis au point une technique supérieure, pour des doses minimales de SO_4H^2 , aux méthodes gravimétriques elles-mêmes.

Ils opèrent la 'précipitation dans des conditions d'acidité bien définies. *M. Chatron* insiste particulièrement sur l'importance qu'il y a à ajuster le pH de la solution précipitante et de la solution à doser. Au lieu d'employer un grand excès de liqueur précipitante on utilise l'acétone ou l'alcool, et pour le lavage du précipité, recueilli sur un micro-filtre spécial, encore de l'acétone. Mais dans ce cas on emploie de l'acétone à 95 % et non de l'acétone pur, qui, comme l'ont montré *A. Lesure, A. Dunez et M. Chatron*, précipite du chlorhydrate de benzidine au cours des lavages.

III. — MÉTHODES COLORIMÉTRIQUES A LA BENZIDINE

La benzidine, très facilement oxydable, donne des colorations variées. Par diazotation et copulation on

peut aussi réaliser des colorations très diverses. Il faut évidemment que la coloration soit proportionnelle à la quantité de benzidine. Le mieux est de doser la benzidine du sulfate.

G. W. Raiziss et H. Dubin (107) l'évaluent en l'oxydant par le permanganate de potassium en milieu sulfurique. Le permanganate est ajouté goutte à goutte à l'aide d'une burette ; on voit la coloration jaune graduellement disparaître. On arrête l'addition de permanganate quand le milieu est entièrement décoloré et on lit le nombre de centimètres cubes de permanganate employé.

S. Yoshimatsu (69) traite le sulfate de benzidine par le mélange d'iodure de potassium, iode et ammoniac, la coloration brune qui est produite est comparée à celle donnée dans les mêmes conditions par une solution étalon.

Bernard S. Kahn et S. L. Leiboff (69), après avoir dissous le sulfate dans l'acide chlorhydrique, diazotisent par le nitrate de sodium et copulent en milieu alcalin avec le phénate de soude.

La coloration jaune obtenue permet des dosages colorimétriques. D'après les auteurs les phosphates, même en quantité supérieure à celle des urines, ne gênent pas. Il en est de même pour l'acide chlorhydrique et les chlorures. Les quantités d'alcali et de phénol en excès n'ont pas d'effet sur le développement de la couleur. Pour une solution étalon à 0 mgr. 05

de soufre par centimètre cube, on opère sur 2 centimètres cubes. Les résultats sont exacts à 2 % près.

IV. — MÉTHODE DE A. BOIVIN

Méthode de A. Boivin (69) pour le dosage des traces de sulfate par évaluation du carbone renfermé dans le sulfate de benzidine: l'auteur réalise la précipitation de SO^4H^2 dans une solution chlorhydrique et saturée de sulfate de benzidine. Après un lavage final à l'alcool le filtre est séché par un courant d'air, puis à l'étuve à 40°.

Le dosage est ensuite pratiqué par la méthode de Nicloux-Boivin. Le carbone est transformé en CO^2 , un excès d'alcali ajouté et l'excès titré par un acide. L'erreur est de 1 à 3 %.

V. — MÉTHODES PHYSIQUES DE DOSAGE DE SO^4H^2

P. M. Dean et O. O. Watt (108) ont donné une méthode ingénieuse de dosage de SO^4H^2 au moyen d'une titration thermométrique. L'appareil est un flacon de Dewar muni d'un thermomètre de Beckmann et d'un agitateur spécial. La solution est refroidie à une fraction de degré au-dessous de la température de la pièce et titrée avec une solution de chlorure de baryum, à la température du laboratoire, ajoutée à raison de 1 cc. par minute.

L'accroissement de température correspond aux volumes de solution ajoutés et le thermomètre sensible indique le moment où il n'y a plus de chaleur de réaction.

CHAPITRE II

Recherches personnelles sur l'application de la méthode de Leulier et Fouillouze

M. le Professeur *Leulier* nous a proposé d'essayer d'appliquer à d'autres corps la méthode qu'il avait imaginée pour le dosage du soufre dans le novarsénobenzol ; nos recherches ont porté plus particulièrement sur des produits thérapeutiques.

Nous avons dosé le soufre :

- 1° dans l'allylsulfourée ou thiosinamine.
- 2° dans le gaïacolsulfonate de potassium ou thiocol.
- 3° dans le dérivé mercuriel du thiopropanolsulfonate de sodium.
- 4° dans le sulfonal ou acétone-diéthylsulfone.
- 5° dans le trional ou méthylsulfonal.
- 6° dans le bleu de méthylène ou chlorure de diamino-tétraméthylthiodiphénylamine.

Nous avons suivi la technique d'oxydation telle qu'elle a été employée par les auteurs pour le novarsénobenzol ; nous allons exposer ici la méthode précédemment résumée.

I. — MINÉRALISATION

A. — Réactifs employés.

a) *L'acide nitrique* NO^3H . — Nous employons l'acide nitrique concentré officinal.

L'acide officinal est un produit purifié, de densité 1,394 à 15° et titrant 63,64 % d'acide nitrique, soit 887 gr. 14 par litre. Sa composition est sensiblement celle d'un mélange de 1 molécule d'acide nitrique avec 2 molécules d'eau.

Chauffé il commence à bouillir vers 119°, puis la température s'élève et se fixe bientôt à 120°5 pour une composition du liquide correspondant sensiblement à NO^3H 1,5 OH^2 .

Le Codex français n'admet pas la présence de sels fixes, alors que le Codex anglais tolère 0,05 et celui des Etats-Unis 0,015 %.

On doit évidemment vérifier l'absence de sulfates.

b) *Le peroxyde d'hydrogène* H^2O^2 . — Le peroxyde d'hydrogène est un soluté aqueux titrant 30 % de peroxyde d'hydrogène et dégageant 110 volumes d'oxygène, on l'appelle généralement perhydrol, nom du produit fabriqué par la Maison Merck. Il est difficile d'avoir un perhydrol exempt d'acides et de sels. Les produits commerciaux contiennent généralement de l'acide sulfurique ou phosphorique, la plupart étant stabilisés à l'aide de l'un ou l'autre acide. On doit rechercher particulièrement l'acide sulfurique dans le cas qui nous occupe ; si la recherche est positive on le dose afin de ne pas avoir d'erreur par excès.

Nota. — Le peroxyde d'hydrogène doit être manié avec précautions : diverses substances, notamment particules et poussières métalliques peuvent provoquer sa décomposition violente.

On recherche également les phosphates qui sont des éléments perturbateurs lors de la précipitation du sulfate de benzidine. Nous avons toujours trouvé une dose assez appréciable de sulfate, 0 gr. 20 à 0 gr. 60 par litre. Il est préférable de conserver le perhydrol dans des flacons paraffinés à l'intérieur, car il attaque le verre et en dissout l'alcali, ce qui nuit à sa bonne conservation. Il faut le tenir dans un endroit frais à l'abri de la lumière et ne pas le boucher hermétiquement, pour éviter que le flacon ne soit brisé en cas de décomposition brusque du liquide.

b) L'oxydation se fait en vase ouvert dans un matras de Kjeldahl à long col. Nous avons tout d'abord essayé d'employer des tubes à centrifuger afin de pouvoir faire la pesée et la minéralisation dans le même récipient, mais des gouttelettes de liquide étaient projetées hors du tube, la réaction d'oxydation étant très violente ; nous avons abandonné cette façon d'opérer. Dans le ballon de Kjeldahl, la longueur du col met à l'abri de cette cause d'erreur ; les gouttelettes de liquide sont reçues par les parois et entraînées bientôt dans le milieu d'oxydation par les vapeurs acides qui se condensent sur elles.

c) Comme mode de chauffage, nous employons soit le gaz, soit la lampe à alcool. Pour les dosages en série, il est préférable d'employer le gaz avec rampe ; on chauffera à la plus petite flamme possible en cessant dès que la réaction devient trop vive, après avoir interposé entre le ballon et la flamme une bonne toile

métallique ou mieux encore une plaque de toile amiantée. Dans ces conditions, on n'a pas à craindre la contamination par le soufre des flammes de gaz, comme cela se produit quand on oxyde dans un creuset en contact direct avec la flamme.

L'oxydation se fait sous la hotte.

d) Le produit est pesé dans un verre de montre, sur une balance sensible au 1/10 de mgr., puis entraîné dans le matras et le verre de montre rincé à l'acide nitrique. La réaction de l'acide nitrique est souvent immédiate, et on voit des vapeurs nitreuses orangées se dégager. Nous chauffons avec précaution quelques instants, 3 ou 4 minutes, pour éliminer la plus grande partie des vapeurs nitreuses, en régularisant au besoin l'ébullition par une bille de verre ; le liquide est plus ou moins coloré en jaune.

Nous laissons refroidir un peu et commençons les additions de perhydrol à raison de 1/2 cc. ou même goutte à goutte. Comme notre perhydrol contient du soufre, nous sommes obligé de mesurer à la pipette la quantité que nous employons pour pouvoir défalquer le soufre introduit du chiffre total trouvé. La réaction est violente, on voit une vive effervescence régner dans le liquide qui se décolore complètement, la chaleur dégagée maintient le liquide en ébullition quelques instants.

Bientôt après, les vapeurs nitreuses réapparaissant, on continue les additions de perhydrol avec les mêmes précautions, jusqu'à la disparition des vapeurs nitreuses. A la fin, l'attaque se ralentit ; dans certains cas,

il faut de nouveau porter à l'ébullition, il ne doit plus se dégager de vapeurs rutilantes, le liquide doit être limpide et incolore.

DOSAGE DE L'ACIDE SULFURIQUE

La liqueur « limpide et incolore » doit donc contenir le soufre à l'état de SO_4H^2 , on transvase dans un vase jaugé la solution acide et les eaux de lavage du matras, à l'aide d'un agitateur de verre, avec beaucoup de soin, pour ne pas perdre la moindre gouttelette de liquide, et on complète avec l'eau distillée au trait de jauge.

En général, nous nous arrangeons pour obtenir un volume total de 50 cc. pour une dose de soufre de 15 à 25 milligrammes.

Nous prélevons 25 cc. pour un dosage gravimétrique au chlorure de baryum, et 25 cc. pour un dosage volumétrique par le chlorhydrate de benzidine.

A). *Dosage volumétrique.*

Réactif : solution chlorhydrique de chlorhydrate de benzidine.

Denigès donne pour cette solution la technique de préparation suivante : On broie au mortier 40 gr. de benzidine pure avec 50 cc. d'HCl pur et on dilue à 1 litre avec de l'eau distillée. Nous avons eu des difficultés à obtenir une dissolution complète de la benzidine en suivant ce procédé. Nous avons obtenu au contraire très facilement la solution en mettant en suspension la benzidine finement pulvérisée dans 250 cc. environ d'eau tiède, en ajoutant l'acide, agitant et com-

plétant au litre avec de l'eau distillée. Il est presque superflu de filtrer, toute la benzidine est dissoute. On fait une solution au 20° à partir de cette solution-mère, et c'est avec cette solution à 2 gr. de benzidine par litre que l'on dose SO^4H^2 . La précipitation doit se faire en milieu chlorhydrique. Nous neutralisons dans un grand bécher les 25 cc. de liquide de minéralisation recueillis précédemment. Nous employons pour cela la soude ; nous faisons tomber goutte à goutte de la lessive de soude à 1,33 d'abord, puis de la soude normale en présence de phtaléine du phénol (2 à 3 gouttes) en nous arrêtant exactement au virage rose pâle.

Il est important d'ajouter la soude goutte à goutte ; si l'on n'observe pas cette précaution, il y a une effervescence trop vive qui projette en dehors du bécher de fines gouttelettes de liquide qui échappent au dosage. La neutralité étant obtenue, on passe en milieu chlorhydrique par l'addition de 2 cc. d'HCl pur au 1/10. On verse alors la solution diluée de chlorhydrate de benzidine (350 cc. pour des doses de 40 à 50 mgr. de sulfates), on frotte vigoureusement les parois du verre avec un agitateur à bout caoutchouté ; cette précaution est importante, nous avons vu parfois le précipité augmenter grâce à ce détail de technique.

Nous recueillons le précipité sur fiole à vide de Büchner. Au lieu d'employer la pâte à papier ou l'amianté comme beaucoup le conseillent, nous nous sommes servis simplement de deux rondelles de papier-filtre. Il est capital de faire cesser l'action du vide dès que tout le liquide est passé ; en n'observant pas cette précaution, on obtient un précipité en plaquettes très dif-

facilement hydrolysable. On rince le bécher avec quelques cc. de solution benzidinique. On lave le précipité avec 5 cc. d'eau distillée. On décolle alors les deux papiers-filtre, les porte dans le bécher, on rince l'entonnoir au besoin, et on verse sur le filtre et le précipité 150 cc. d'eau additionnée de 3 gouttes de phtaléine et porte à l'ébullition. Nous titrons à l'ébullition par la

N
soude — jusqu'à virage rose franc persistant quelques
10
minutes

En multipliant le nombre de centimètres cubes par 0,0016, on a le chiffre de soufre.

B). Dosage gravimétrique.

Sur les 25 autres cc., nous pratiquons un dosage gravimétrique. Pour ne précipiter que le sulfate de baryte, il faut opérer en milieu chlorhydrique. Nous neutralisons de la même façon que pour le dosage volumétrique, puis acidifions par 2 cc. d'acide chlorhydrique au 1/10 .

Nous portons alors à l'ébullition la liqueur chlorhydrique en évitant les projections et nous faisons tomber goutte à goutte une solution de chlorure de baryum à 10 %. Nous maintenons quelques minutes à une douce ébullition ; nous laissons reposer.

Après avoir suivi la technique la plus générale qui laisse reposer 12 heures le sulfate de baryte, nous avons, selon le procédé de Denigès, abrégé ce temps à 10 minutes. Nous ne remarquons pas que les résultats en soient changés. La durée du dosage est consi-

dérablement abrégée et on n'est pas obligé de frotter longtemps le bécher avec l'agitateur à bout de caoutchouc pour récupérer intégralement le précipité collé aux parois.

On recueille ensuite le précipité sur un filtre sans cendres. En filtrant le précipité après 10 minutes de repos, nous avons rarement eu des filtrats louches. Un filtrat louche indique que le précipité n'est pas assez aggloméré, les particules les plus ténues passant à travers le filtre. Il faut faire passer le liquide trouble jusqu'à l'obtention d'un filtrat parfaitement limpide.

Nous lavons ensuite le précipité avec de l'eau distillée bouillante jusqu'à ce que le liquide de lavage ne trouble plus une solution de nitrate d'argent. Le filtre est porté à l'étuve pour sécher le précipité. On le recueille ensuite sur une feuille de papier glacé coloré en tapotant sur la pointe. Si la quantité de sulfates est peu importante, on supprime cette opération et on incinère en même temps filtre et précipité.

Pour l'incinération, nous employons un creuset de quartz ou de platine de préférence à un creuset de porcelaine.

On tare le creuset parfaitement propre après l'avoir chauffé au rouge, et note le poids.

On saisit alors le filtre par la pointe à l'aide d'une pince, ou on l'entoure d'un fil de platine, on met le creuset sur un Bunsen en prenant garde de ne pas le noircir avec le carbone de la flamme, et on incinère avec précaution en faisant tomber les cendres au fond du creuset. On réunit alors au précipité recueilli précédemment.

On porte le creuset au rouge jusqu'à disparition de toute trace de charbon ; on maintient quelques instants au rouge ; on porte à l'exsiccateur, laisse bien refroidir et on pèse de nouveau.

Lorsqu'on incinère en même temps le filtre et le précipité, il est souvent difficile de faire disparaître les dernières traces de charbon ; dans ce cas, nous ajoutons, après avoir refroidi le creuset, quelques gouttes d'acide nitrique sur les points bruns, l'acide, en faisant disparaître le carbone, oxydara la petite quantité de sulfure qui aurait pu se former aux dépens du sulfate.

Pour éliminer l'acide nitrique, il faut chauffer avec précaution afin de ne pas perdre du précipité par projections ; une fois les dernières vapeurs nitreuses dégagées, on porte le tout au rouge quelques instants, puis on fait rapidement refroidir à l'exsiccateur et pèse. On retranche le nouveau poids de celui du creuset seul.

La différence représente la quantité de sulfate de baryte.

Pour obtenir le poids de SO_4H^2 , on multiplie par le coefficient 0,42043, et pour savoir la quantité de soufre correspondante, par 0,1373.

Nous avons, avec cette méthode gravimétrique, de meilleurs résultats qu'avec la méthode volumétrique au chlorhydrate de benzidine. Cette dernière nous a donné des chiffres généralement inférieurs. La précipitation ne se fait pas d'une façon toujours identique, le temps d'apparition du précipité est variable, la liqueur précipitante se décolore de façon diverse. Nous

avons d'abord fait porter nos recherches sur l'allylsulfurée ou thiosinamine.

II. — DOSAGE DU SOUFRE DANS LA THIOSINAMINE

L'allylthiourée se prépare d'une façon extrêmement simple en agitant dans un matras bouché 3 parties d'isosulfocyanate d'allyle ou essence de moutarde 3 parties d'alcool et 6 parties de solution aqueuse d'ammoniaque ; on laisse cristalliser à froid et le produit est purifié par cristallisation dans un mélange de benzine et d'éther acétique.

La réaction de formation est la suivante :



Théoriquement on fait dériver la thiosinamine de l'urée :



dans laquelle l'oxygène est remplacé par du soufre :



et un hydrogène d'un des groupements NH^2 par un radical allylique :



La nature de la liaison du soufre semble montrer que l'oxydation n'en sera pas très malaisée. En effet, la thiosinamine réduit de suite et très violemment l'acide nitrique, comme le montre l'abondant dégagement de vapeurs nitreuses et la vive ébullition du liquide.

Nous avons opéré avec des prises d'essai de 0 gr. 20 à 0 gr. 10 de produit contenant de 25 à 55 mgr. de soufre.

Prise d'essai	So ₄ Ba Soude N 10	Soufre correspondant	Soufre apporté par H ₂ O ²	Correction	Soufre trouvé %	Soufre calculé %	Erreur %
0 gr. 20	0 gr. 202 17 4	27 mgr. 73 27 mgr 20	0 mgr 3 0 mgr 3	27 mgr 40 26 mgr 90	27 gr. 43 26 gr. 91	27 gr. 57	0,5 2,4
0 gr. 20	0 gr. 2025 16,5	27 mgr 80 26 mgr 70	0 mgr 3 0 mgr 3	27 mgr 50 26 mgr 40	27 gr. 51 26 gr. 09	27 gr. 57	0,25 5,4
0 gr. 20	0 gr. 200 16 4	27 mgr 46 25 mgr 70	0 mgr 3 0 mgr 41	27 mgr 16 25 mgr 29	27 gr. 16 25 gr. 29	27 gr. 57	115 8,3
0 gr. 10	0 gr. 2028	27 mgr 84	0 mgr 3	27 mgr 54	27, 47	27 gr. 57	0,1

Le temps d'oxydation est rapide, moins de 30 minutes en moyenne. En prenant soin de chauffer à petite flamme, en enlevant la flamme toutes les fois qu'elle est trop vive, on opère dans de bonnes conditions sans avoir de projections.

Comme on peut le voir par les résultats, nous avons obtenu des chiffres de soufre assez déficitaires et non homogènes par la méthode volumétrique benzidinique.

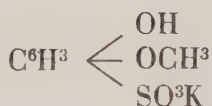
La méthode gravimétrique nous donne au contraire des résultats plus homogènes et satisfaisants.

III. — DOSAGE DU SOUFRE DANS LE THIOCOL

Le gaïacolsulfonate de potassium s'obtient à partir d'un orthodiphénol méthylé, le gaïacol ; on fait agir sur ce corps son poids d'acide sulfurique concentré au-dessous de 50°. On obtient ainsi surtout le dérivé ortho, une élévation de température donnerait le dérivé para. On sature la solution par le carbonate de calcium. On obtient après filtration une solution de sulfogaïacolate de calcium qui est traitée par le carbonate de potassium.

Le carbonate de calcium précipite et la solution de sulfogaïacolate de potassium ainsi obtenue, filtrée et concentrée abandonne le sel qui cristallise.

La formule du produit officinal est la suivante :



En réalité, ainsi que l'ont montré Rupp et Brixen, Grau et Dominikiewicz, le commerce livre généralement des mélanges en proportions variées de dérivés méta, para, ortho, contenant de plus une proportion souvent assez grande de sulfate de potasse. Le produit fixe plus ou moins l'eau atmosphérique. Nous évaluons toujours la proportion d'eau du produit expérimenté en le portant à l'étuve jusqu'à poids constant;

nous en avons trouvé en général une proportion de 2 %.

Nous avons opéré sur les mêmes quantités de soufre que pour nos expériences sur la thiosinamine, et nous avons pris les mêmes précautions pour le chauffage et les additions de perhydrol. Nos cinq premiers dosages ont été exécutés sur des prises d'essai contenant 25 mgr. de soufre en moyenne.

Le thiocol étant moins riche en soufre que la thiosinamine, nous avons dû prendre 0 gr. 40 de produit.

Prise d'essai	So 4 Ba Soude N 10	Soufre corres- pondant	Soufre apporté par H ² O ²	Correc- tion	Soufre trouvé %	Soufre calculé %	Erreur %
39 cgr 20	0 gr. 189 15 cc 7	25 mgr 94 25 mgr 12	0 mgr 5 0 mgr 5	25 mgr 44 24 mgr 62	13 gr 12 gr. 62	13 gr. 21	1,7 4,5
39 ctgr 20	0 gr. 187 15 cc 5	25 mgr 67 24 mgr 80	0 mgr 5 0 mgr 5	25 mgr 17 24 mgr 30	12 gr. 86 12 gr. 42	13 gr. 21	2,7 6
39 cgr. 20	0 gr. 191	26 mgr 22	0 mgr 5	25 mgr 72	13 gr. 14	13 gr. 21	0,65
18 cgr. 9	0 gr. 1896	26 mgr 03	0 mgr 5	25 mgr 53	13 gr. 36	13 gr. 21	1,9 par excès
19 cgr 97	0 gr. 191	26 mgr 22	0 mgr 5	25 mgr 72	12 gr. 88	13 gr. 21	2,5
5 ctgr 29	0 gr. 509	6 mgr 98	0 mgr 32	6 mgr 66	12 gr. 62	13 gr. 21	4,5
11 cgr 64	0 gr. 124	17 mgr 12	1 mgr 15	15 mgr 97	13 gr. 72	13 gr. 21	3,9 par excès

Nous employons généralement 3 cc. d'acide nitrique et 4 à 5 cc. de perhydrol.

Nous avons promptement abandonné le dosage volumétrique qui nous donnait des chiffres inférieurs aux chiffres donnés par la méthode gravimétrique et plus irréguliers.

La dose théorique de soufre pour 100 gr. de thiocol étant 13 gr. 21, nous trouvons 13 gr.; 13 gr. 14; 13 gr. 36; 12 gr. 88 et 12 gr. 86 pour les cinq premiers dosages ; pour les deux derniers où nous opérons sur 11 mgr. 37 et 6 mgr. 98, nous trouvons 13 gr. 72 et 12 gr. 62 pour 100 gr.

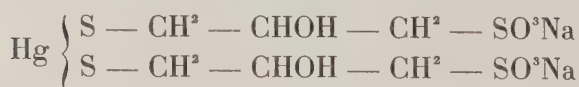
Nous ne tenons pas compte des deux derniers dosages effectués sur de faibles prises d'essai dont les résultats ne concordent pas.

Nous avons remarqué que nous n'obtenions jamais des résultats satisfaisants en opérant sur de faibles prises d'essai.

IV. — DOSAGE DU SOUFRE DANS LE DÉRIVÉ MERCURIEL DU THIOPROPANOLSULFONATE DE SODIUM

Ce corps a été étudié au laboratoire de M. le professeur Leulier par M. Henri Tête qui l'a obligeamment mis à notre disposition ; nous l'en remercions sincèrement.

Ce corps répond à la formule suivante :



Nous avons opéré généralement avec des prises

d'essai de 0 gr. 20 environ, et 40 mgr. de soufre. Nous employons en moyenne 3 à 5 cc. d'acide nitrique et 4 à 6 de pérhydrol.

Ce corps est rapidement attaqué par l'acide nitrique.

On doit opérer avec plus de précautions que pour la thiosinamine et le thiocol. Nous avons eu parfois des projections soit en chauffant avec l'acide nitrique seul, soit après avoir ajouté le pérhydrol.

La dose de soufre pour 100 gr. est de 21 gr. 84.

Nous avons en général une erreur par défaut.

Prise d'essai	So 4 Ba Soude N 10	Soufre Corres- pondant	Soufre apporté par H ² O ²	Correc- tion	Soufre trouvé %	Soufre calculé %	Erreur %
20 cgr 6	24 cc 5	39 mgr 20	1 mgr 45	37 mgr 75	18 gr. 11	21 gr. 84	17,1 p. défaut
18 cgr 54	0 gr 2718	37 mgr 31	1 mgr 30	36 mgr 01	19 gr. 44	21 gr. 84	11
17 cgr 91	0 gr 2873	39 mgr 44	1 mgr 30	38 mgr 14	21 gr. 15	21 gr. 84	3,2
20 cgr 72	0 gr. 283	38 mgr 85	1 mgr 30	37 mgr 55	20 gr. 16	21 gr. 84	7,7
6 cgr 75	0 gr 1016	13 mgr 94	0 mgr 96	12 mgr 98	21 gr. 17	21 gr. 84	3,1
20 cgr 34	0 gr. 285	39 mgr 13	0 mgr 54	38 mgr 58	18 gr. 97	21 gr. 84	13,6
17 cgr 52	0 gr 2937	40 mgr 32	0 mgr 50	39 mgr 82	22 gr. 72	21 gr. 84	4,07p.exc
16 ctgr 6	0 gr 2675	36 mgr 72	0 mgr 50	36 mgr 22	21 gr. 82	21 gr. 84	0,08
16 cgr 93	25 cc	40 mgr.	0 mgr 50	39 mgr 50	23 gr. 32	21 gr. 84	6,8 par excès

V. — DOSAGE DU SOUFRE DANS LE SULFONAL

28 gr. 10 de soufre pour 100 gr.

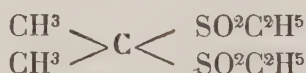
On obtient ce composé de diverses façons :

a) En condensant l'acétone avec le mercaptan éthylique en présence d'acide chlorhydrique et fixant de l'oxygène sur le mercaptol ainsi produit ;

b) On peut produire le mercaptan extemporanément en faisant réagir l'acide éthylthiosulfurique ou son sel de sodium sur l'acétone en présence d'acide chlorhydrique ; on évite de cette façon la manipulation du mercaptan, composé toxique d'odeur désagréable.

On fait dériver théoriquement le sulfonal du méthane dans lequel l'atome de carbone est saturé d'une part, par deux radicaux alcooliques, et d'autre part par deux restes sulfonés. On peut aussi le considérer comme un dérivé cétonique dans lequel l'oxygène du groupement — C=O est remplacé par deux restes de sulfones.

De ce fait, ce sont des acétones disulfones substituées.



Malgré tous nos efforts, nous n'avons jamais pu arriver à des résultats satisfaisants.

Nous avons augmenté les quantités d'oxydants, opéré sur de faibles prises d'essai, nous avons toujours prolongé l'oxydation plusieurs heures et nous avons constamment obtenu des résultats fortement inférieurs à la quantité théorique.

Le sulfonal n'est pas attaqué ou d'une façon insignifiante par l'acide nitrique ; l'ébullition se fait d'une façon souvent explosive même en chauffant doucement et dans un grand matras. Ce n'est qu'après l'addition de quelques cc. de perhydrol que l'on voit apparaître les premières vapeurs nitreuses. Celles-ci se dégagent très irrégulièrement et leur apparition s'accompagne ou est précédée d'une réaction plus ou moins explosive qui nous a fait plusieurs fois perdre du liquide et forcer à recommencer l'opération.

Nos résultats montrent que, généralement, une grande partie du soufre échappe à l'oxydation.

Au lieu des 28 gr. 10 de soufre calculés d'après la formule, nous trouvons les chiffres suivants :

Prise d'essai	So 4 Ba Soude N 10	Soufre corres- pondant	Soufre apporté par H ² O ²	Correc- tion	Soufre trouvé %	Soufre calculé %	Erreur %
20 cgr 70	32 cc 5	52 mgr	3 mgr 63	48 mgr 37	21 gr. 38	28 gr. 10	16,8
15 ctgr.	0 gr. 225	30 mgr 89	2 mgr 54	28 mgr 35	18 gr. 92	28 gr. 10	32,7
39 cgr 96	0 gr 1679	23 mgr 04	0 mgr 6	22 mgr 14	11 gr. 24	28 gr. 10	60
	13 cc 6	21 mgr 76	0 mgr 6	21 mgr 16	10 gr. 60		62
40 cgr 20	0 gr. 1227	15 mgr 20	0 mgr 6	14 mgr 60	7 gr. 28	28 gr. 10	74,1
	9 a 5	16 mgr 84	0 mgr 6	16 mgr 24	8 gr.		69,1

VI. — DOSAGE DU SOUFRE DANS LE TRIONAL

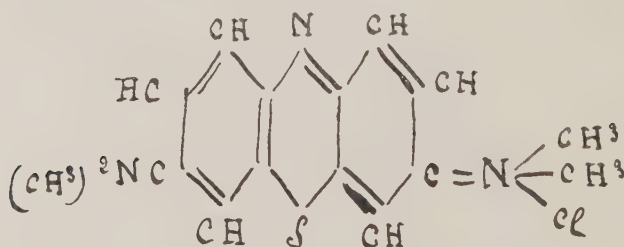
Avec le trional, dérivé méthylé du précédent, nous avons fait les mêmes remarques et nous nous sommes

heurtés aux mêmes obstacles, les résultats paraissent encore plus déficitaires.

Prise d'essai	So 4 Ba Soude N 10	Soufre apporté par H ² O ²	Soufre correspondant	Correc- tion	Soufre trouvé %	Soufre calculé %	Erreur %
20 cgr 14	0 gr. 1515	20 mgr 80	0 mgr. 90	19 mgr. 90	9 gr. 91	26 gr. 41	62,5
0 gr. 40	15 cc 0 gr. 1835	24 mgr. 25 mgr. 19	0 mgr. 6 0 mgr 6	23 mgr. 40 24 mgr 59	11 gr. 73 12 gr. 31	26 gr. 41	55,6 53,4
20 cgr. 175	0 gr 1553	1 mgr. 32	0 mgr. 9	20 mgr. 42	9 gr. 54	26 gr. 41	62, 1
20 cgr 11	0 gr. 149	20 mgr. 45	0 mgr. 9	19 mgr. 55	9 gr. 76	26 gr. 41	63,2

VII. — DOSAGE DU SOUFRE DANS LE BLEU DE MÉTHYLÈNE

Ce corps appartient au groupe chimique des thiazines. Son soufre se tient en para par rapport à une fonction azotée entre deux noyaux phénoliques substitués par des groupements aminés et méthylés.



La formule de ce corps nous faisait prévoir qu'il serait difficile d'oxyder intégralement le soufre.

Nous avons fait de nombreux essais en obtenant toujours des quantités de sulfates minimes.

Nous n'arrivons pas à obtenir un liquide incolore.

Nous avons augmenté les proportions d'oxydants ; ainsi, pour 21 cgr. 61 de produit, nous avons employé jusqu'à 10 cc. d'acide nitrique et près de 40 cc. de perhydrol. Nous avons alors obtenu des résultats comportant une erreur par excès de près de 30 % par la méthode gravimétrique.

Prise d'essai	So 4 Ba NaOH N 10	Soufre corres- pondant	Soufre apporté par H ² O ²	Correc- tion	Soufre trouvé %	Soufre calculé %	Erreur %
14 cgr 15	11 cc 7	18 mgr. 72	6 mgr. 53	12 mgr. 19	8 gr. 61	6 gr. 86	25,6 par excès
21 cgr 61	0 gr. 3009	41 mgr. 31	22 mgr.	19 mgr. 31	8 gr. 91	6 gr. 86	29,9

Conclusions

I. — Nous avons résumé à propos de ce travail la plupart des méthodes proposées depuis 1907.

II. — La méthode de minéralisation par l'acide nitrique et le perhydrol ne s'applique pas à tous les composés sulfurés.

III. — Elle donne de bons résultats pour la thiosiamine et le thiocol, de moins bons pour le mercurothiopropansulfonate de sodium et des mauvais pour le sulfonal et le trional.

IV. — La méthode volumétrique à la benzidine applicable dans la plupart des cas, fournit cependant des résultats moins corrects que la méthode classique au sulfate de baryte.

Vu :
LE DOYEN,
JEAN LEPINE.

LE PRÉSIDENT DE LA THÈSE,
LEULIER.

Vu et permis d'imprimer

Lyon, le 24 Mars 1934.

LE RECTEUR, PRÉSIDENT DU CONSEIL DE L'UNIVERSITÉ,
A. LIRONDELLE.

Bibliographie

- [1] BERTHELOT (M.) et JUNGFLAISCH. — Chimie organique (éd. 1898), **1**, 21.
- [2] TREADWELL (F. P.) et BOLL (M.). — Analyse quantitative (3^e éd.), 344.
- [3] GARELLI (E.) et SALADINI (B.). — *Dosage du soufre dans les composés organiques avec une bombe à oxygène*. Atti Accad. Sci. Torino (Classe sci. fis. mat. nat.), (1931), **66**, 163-7 ; Chemical Abstracts, **25**, 4105, et *Dosage du soufre dans les combustibles liquides*. Ann. Chim. Applicata, **21**, 136-40 (1931); Chemical Abstracts, **25**, 3151.
- [4] HOLLIGER (M.). — *Dosage du soufre dans le charbon et le coke*. Zeitschr. Angew. Chem. (1909), **22**, 436-9 et 493-7 ; Chemicals Abstracts, **3**, 1380.
- [5] KING (J. C.) et CROSSLEY (H. E.). — *Dosage du soufre dans le charbon par la méthode de la bombe calorimétrique*. Combustible Fuel in Science and Practice, **8**, 544-8 (1929) ; Chemical Abstracts, **24**, 2269.
- [6] DE FAZI (R.). — *Dosage du soufre dans les combustibles liquides*. Annal. Chim. Applicata, **16**, 405-6 (1926) ; Chemical Abstracts, **21**, 316.

NOTA. — Les chiffres en gras indiquent le numéro du tome pour les publications originales et le numéro du volume pour les Abstracts.

- [7] BORODULIN (M. V.). — *Evaluation du soufre et des cendres dans les charbons*. Sci. Techn. Dept. U.R. S.S. (1929), N° 300, 95-7; Chemical Abstracts, **24**, 4611.
- [8] PARR (S. W.). — *Quelques emplois du peroxyde de sodium en analyse quantitative*. J. Am. Chem. Soc. (1908), **30**, 764.
- [9] BERTHELOT (M.) et ANDRÉ. — *Sur les états du soufre dans les plantes, la terre et le terreau et sur son dosage*. Ann. Chim. et Phys. (1888), **15**, 119.
- [10] BERTHELOT (M.). — *Sur le dosage du phosphore et du soufre dans les végétaux et leurs cendres*. C. R. (1899), **128**, 17.
- [11] HINGLAIS (M.). — *Dosage du chlore et du soufre dans les végétaux*. Bull. Sc. Pharmacol. (1926), **33**, 625.
- [12] KRIEGER (A.). — *Dosage du soufre dans les substances organiques*. Chem. Zeit. (1915), **39**, 22-3; Chemical Abstracts, **9**, 1591.
- [13] VITA (A.). — *Dosage du soufre dans la fonte, l'acier, les minerais, les scories et les combustibles par combustion dans l'oxygène*. Stahl. u. Eisen (1920), **40**, 933-8; Chemical Abstracts, **15**, 483.
- [14] FOERSTER (F.) et PROBST (J.). — *Dosage du soufre dans le charbon et le coke*. Brennstoff Chem. (1923), **4**, 357-8; Chemical Abstracts, **18**, 1377.
- [15] MAREK (I.). — *Dosage du soufre dans les substances organiques*. Archiv. Hem. Farm., **1**, 194-9 (1927); Chemical Abstracts, **22**, 1933.
- [16] LERNERMAN (G. V.). — *Méthode rapide et exacte pour la détermination du soufre dans le charbon et le coke*. J. Chem. Ind. Moscou (1931), **8**, n° 11 et 12, 1087-9; Chemical Abstracts, **26**, 2035.
- [17] MEYER (H.). — *Analyse et détermination de la constitution des composés organiques*, **1**, 289, 221, 217, 284-6, 302 et **2**, 1208-11.

- [18] HARAUT (L.). — *Dosage du soufre dans le graphite*. Zeitschr. Angew. Chem. (1931), **44**, 921-2; Chemical Abstracts, **26**, 938.
- [19] AUZIES (J. A. A.). — *Analyse d'une substance contenant carbone, hydrogène, oxygène, azote et soufre*. Bull. Soc. Chim., **9**, 814-8 (1911).
- [20] BERMEJO Y VIDA (L.). — *Microanalyse*. Chim. et Ind. (1928), **20**, 221-2; Chemical Abstracts, **22**, 51.
- [21] BERMEJO (L.) et RANCANO (A.). — *Etude de la micro-méthode d'analyse de Pregl pour les substances organiques*. Anales Soc. Españ. Fis. Quim., **27**, (sec. ter), 113-28 (1929); Chemical Abstracts, **23**, 4165.
- [22] FRÉSÉNIUS (R.). — *Traité d'analyse chimique quantitative*, 645 (éd. 1879).
- [23] BUTIRONI (V. C.). — *Détermination du soufre dans le caoutchouc brut ou vulcanisé*. Giornal. Chim. Ind. Appl. (1924), **6**, 535-6; Chemical Abstracts, **19**, 1967.
- [24] KARAOGLANOV (Z.) et DIMITROV (P. et M.). — *Dosage du soufre dans les pyrites*. Zeitschr. Anal. Chem., **56**, 561-8 (1917), et J. Chem. Soc., **114**, II, 126; Chemical Abstracts, **12**, 1745.
- [25] BINDER (O.). — *Sources d'erreur dans le dosage du soufre des pyrites*. Chem. Zeit. (1918), **42**, 503, et J. Soc. Chem. Ind., **37**, 730 A; Chemical Abstracts, **13**, 943.
- [26] JARACH (M.). — *Méthode pour la détermination du soufre dans les sols*. Giornal. Chim. Ind. e Appl. (1931), **13**, 73; Chemical Abstracts, **25**, 3754.
- [27] THURNAUER (G.). — *Détermination du soufre dans les laitons et bronzes*. J. Ind. Engin. Chem., **2**, 293 (1910); Chemical Abstracts, **4**, 2617.
- [28] SKINNER (W. W.). — *Constituants inorganiques des végétaux*. U. S. Dept. Agr. Bur. Chem. Bull. (sept. 1907), 105; Chemical Abstracts, **1**, 2731.

- [29] FOLIN (O.). — *La détermination du soufre total de l'urine*. J. Am. Chem. Soc. (1909), **31**, 284 ; Chemical Abstracts, **3**, 1383.
- [30] GILL (F. W. et GRINDLEY (S.)). — *La détermination du soufre total de l'urine*. J. Am. Chem. Soc. (1909), **31**, 52-9 ; Chemical Abstracts, **3**, 1382.
- [31] ABDERHALDEN (E.) et FUNCK (C.). — *Détermination du soufre dans l'urine*. Zeitschr. Physiol. Chem., **58**, 331-3 (1908-9) ; Chemical Abstracts, **3**, 2009.
- [32] SSOBKEVITCH. — *Tests comparatifs de la valeur de plusieurs méthodes de dosage du soufre total de l'urine*. Arbeit. Med. Chem. Lab. Univ. Tomsk, **1**, 271 ; Chemical Abstracts, **5**, 3084.
- [33] RITSON (S.). — *Comparaison des méthodes pour le dosage du soufre total dans l'urine*. Biochem. J., **4**, 337-42 ; Chemical Abstracts, **5**, 114.
- [34] RÉCSEI (A.). — *Méthode pour la détermination micro-analytique du soufre*. Chem. Zeit., **50**, 785 (1926) ; Chemical Abstracts, **21**, 715.
- [35] KAHN (M.). — *Soufre non protéique du sang ; sa détermination, son fractionnement et sa signification clinique*. Proc. Soc. Exper. Biol. Med. (1919), **16**, 139 ; Chemical Abstracts, **13**, 2891.
- [36] MAC INTIRE (W. H.). — *Rapport sur les sols*. J. Assoc. Off. Agr. Chem., **5**, 52-4 (1921) ; Chemical Abstracts, **16**, 604.
- [37] LATSHAW (W. L.). — *Rapport sur le dosage du soufre et du phosphore dans la graine*. J. Assoc. Off. Agr. Chem. (1925), **8**, 469-70 ; Chemical Abstracts, **19**, 3102.
- [38] STADNIKOV (G. L.) et TITOV (N. G.). — *Méthode pour le dosage du soufre dans les charbons*. Brennstoff Chem., **13**, 285-7 (1932) ; Chemical Abstracts, **26**, 5193.

- [39] KEELER (W. I.). — *Dosage du soufre dans le charbon et le coke*. Metal Ind., **9**, 342-3 ; Chemical Abstracts, **5**, 3333, et *Modification de la méthode d'oxydation pour le dosage du soufre dans le fer et l'acier*. Iron Age, **86**, 492-3 ; Chemical Abstracts, **5**, 3548-9.
- [40] IVISON (N. J.). — *L'emploi de l'oxyde de calcium pour le dosage du soufre dans les charbons par la méthode d'Eschka*. Fuel, **11**, 23-4 (1932) ; Chemical Abstracts, **26**, 1715.
- [41] LAUZMANN (R.). — *Dosage du soufre dans les charbons bitumeux et les cokes*. Brennstoff Chem., **13**, 167 (1932) ; Chemical Abstracts, **26**, 3647.
- [42] KAY (F.) et SHARP (R. S.). — *Méthode rapide pour le dosage du soufre dans le caoutchouc vulcanisé ou autres composés organiques*. India Rubber J., **44**, 1189 ; Chemical Abstracts, **7**, 1106.
- [43] SNADJER (L.). — *Méthode rapide pour le dosage du soufre dans les pyrites grillées*. Chem. Zeit., **37**, 1107 ; Chemical Abstracts, **7**, 3942.
- [44] FEIGL (F.) et SEBORR (R.). — *Mouvelle méthode de dosage du soufre, de l'arsenic, de l'antimoine dans les composés minéraux et organiques par « inter-oxydation »*. Zeitschr. Anal. Chem., **63**, 10-29 (1923) ; Chemical Abstracts, **17**, 3849.
- [45] KOMAROVSKII (A.) et KOGON (A.). — *Détermination rapide du soufre dans le charbon*. J. Lehrkanzeln Wiss. Forsh. Odessa (1925) (4), 5 pp. ; Chemical Abstracts, **20**, 1312.
- [46] GÉDÉON (T.). — *Nouvelle méthode pour décomposer les roches contenant du soufre*. Magyar. Chem. Folyóirat, **37**, 71-4 (1931) ; Chemical Abstracts, **25**, 2936.

- [47] MULLER (E.) et DIETHELM (B.). — *Le dosage du carbone et du soufre dans les ferro-tungstène, ferro-molybdène et ferro-vanadium de haut pourcentage.* Zeitschr. Angew. Chem., **23**, 2114-24 (1911) ; Chemical Abstracts, **5**, 649-50.
- [48] MAGRUDER (E. W.). — *Méthode rapide pour le dosage du soufre dans les pétroles bruts et les huiles d'éclairage.* Proc. Va. Chemist's Club, **1**, 53 ; Chemical Abstracts, **3**, 115 et 2627.
- [49] BLOUNT (B.). — *Dosage du soufre dans le pétrole.* Analyst., **43**, 89 (1918) ; Chemical Abstracts, **12**, 1120.
- [50] DEWINE (J. M.) et LANE (F. W.). — *Emploi de la méthode de Carius pour le dosage du soufre dans les huiles lourdes de pétrole et les huiles moins volatiles.* J. Am. Chem. Soc., **50**, 1707-10 (1928) ; Chemical Abstracts, **22**, 2459, et Bur. Mines Repts. Investig., n° 2866, 3 pp. (1928) ; Chemical Abstracts, **22**, 2261.
- [51] MYLIUS (F.) et HÜTTNER (C.). — *Méthode rapide pour la détermination du soufre dans le gaz d'éclairage.* Ber. der Deut. Chem. Ges., **49**, 1428-43 (1916) ; Chemical Abstracts, **11**, 2148.
- [52] ANELLI (G.). — *Détermination du soufre par la méthode de Carius.* Rass. Min., **34**, 1-4 ; Chemical Abstracts, **5**, 1379, et Giornal. Farm. Chim., **61**, 172 ; Chemical Abstracts, **6**, 1892.
- [53] LEVI (M. G.). — *Méthodes d'analyse du soufre.* Ann. Chim. Applicata, **3**, 9-31 (1915) ; Chemical Abstracts, **9**, 1157.
- [54] DONAU (J.). — *Détermination du soufre et des halogène dans des quantités minimales de substance organique.* Monatsh., **33**, 169-76 (1912) ; Chemical Abstracts, **6**, 1417.

- [55] HOLTZ (F.). — *Modification de la méthode microanalytique de Pregl*. Ber. der Deut. Chem. Ges., **55**, 1496-7 (1922) ; Chemical Abstracts, **16**, 2277-8.
- [56] LÉONARD (C. S.). — *Méthode pour le dosage simultané du soufre et des halogènes dans les composés organiques*. J. Am. Chem. Soc., **45**, 225-7 (1923) ; Chemical Abstracts, **17**, 703.
- [57] WERTHEIM (E.). — *Dosage du soufre dans les composés organiques liquides*. J. Am. Chem. Soc., **52**, 1086-8 (1930) ; Chemical Abstracts, **24**, 2080.
- [58] SCHULZ (H.). — *Dosage du soufre dans l'urine*. Arch. Ges. Physiol. (Pflüger), **121**, 114-16 ; Chemical Abstracts, **2**, 2663.
- [59] KONSCHIEGG (A.). — *Dosage du soufre total dans l'urine*. Arch. Ges. Physiol. (Pflüger), **123**, 274-8 ; Chemical Abstracts, **2**, 3096.
- [60] OSTERBERG (E.) et WOLF (C. G.). — *Détermination quantitative du soufre total dans l'urine*. Biochem. Zeitschr., **9**, 307-9 (1908) ; Chemical Abstracts, **3**, 193, et Biochem. Zeitschr. (1910), **29**, 429-38 ; Chemical Abstracts, **5**, 901.
- [61] MARTIN (E.). — *Nouvelle méthode pour le dosage du soufre dans les pyrites de fer*. Monit. Sc. (1913), **3**, 686-9 ; Chemical Abstracts, **8**, 473.
- [62] STEVENS (H. P.). — *Dosage du soufre dans le caoutchouc*. Analyst., **39**, 74, et India Rubber J., **47**, 785 ; Chemical Abstracts, **8**, 2267.
- [62 bis] DAVIES (E. L.). — *La détermination du soufre dans le caoutchouc*. Chem. Analyst., **15**, 4 (1915) ; Chemical Abstracts, **10**, 1116.
- [63] ZAY (C.). — *Dosage du soufre dans les pyrites*. Staz. Sper. Agrar. Ital., **49**, 530-6 (1916) ; Chemical Abstracts, **12**, 30.

- [64] SCOTT (F. W.). — *Méthode d'oxydation par voie humide pour le dosage du soufre total dans les scories, minerais, cendres, etc.* Chem. Analyst., **20**, n° 2, 8 (1931) ; Chemical Abstracts, **25**, 1756.
- [65] KAMBAYASCHI (Y.). — *Le soufre du muscle et du foie du rat.* Biochem. Zeitschr., **215**, 402-5 (1929) ; Chemical Abstracts, **24**, 1404.
- [66] ZAHND (H.) et CLARKE (H. T.). — *Dosage du soufre dans les composés organiques.* J. Am. Chem. Soc., **52**, 3275-9 (1930) ; Chemical Abstracts, **24**, 4999.
- [67] HALVERSON (J. O.). — *Modification de la méthode de Bénédict pour le dosage du soufre dans les fèces et les aliments.* J. Am. Chem. Soc., **41**, 1494-1503 (1919) ; Chemical Abstracts, **13**, 2688.
- [68] LEMATTE (L.), BOINOT (G.) et KAHANE (E.). — *Dosage du soufre total des tissus et des aliments.* C. R. Soc. Biol. (1927), **96**, 1211, et *Dosage des minéraux contenus dans les principaux organes utilisés en opothérapie.* J. P. C. (avril 1927).
- [69] CHATRON (M.). — *Etude de deux microméthodes de dosage de l'ion SO_4 . Application au dosage du soufre sanguin.* Thèse de Pharmacie, Paris (1930).
- [70] KAHANE (E.). — *Dosage du soufre dans le caoutchouc ; un nouveau mélange oxydant.* Caoutchouc et Gutta-Percha, **24**, 13549 (1927).
- [71] WOLASENSKY (E.). — *Dosage du soufre dans le caoutchouc par la méthode à l'acide perchlorique.* Ind. Engin. Chem., **20**, 1234 (1928) ; Chemical Abstracts, **23**, 1306.
- [72] MACKAY (J. G.). — *Détermination du soufre total dans le caoutchouc.* J. Soc. Chem. Ind., **49**, 233-41 T (1930) ; Chemical Abstracts, **24**, 4423.
- [73] SMITH (G. F.) et GARRELL DEEM (A.). — *Détermination du soufre dans le charbon par la méthode à l'acide perchlorique.* Ind. Engin. Chem. (Anal. Edit.), **4**, 227-9 (1932) ; Chemical Abstracts, **26**, 3088.

- [74] LEULIER (A.) et FOUILLOUZE (G.). — *Dosage du soufre et de l'arsenic dans deux médicaments, novarsénobenzol et stovarsol*. Bull. Sci. Pharmacol., **32**, 129 (1925).
- [75] POHORECKA-LESLEZ (Mme B.). — *Dosage microvolumétrique du soufre dans les liquides biologiques*. Bull. Soc. Chim. Biol. (mars 1927).
- [76] LESURE (A.) et DUNEZ (A.). — *Dosage du soufre dans le sang et les produits organiques*. Bull. Soc. Chim. Biol. (juillet-août 1928 et mai 1929), et Bull. Assoc. Doct. en Pharm. (juillet-août 1928), 101, et (mai-juin 1931), 69.
- [77] LANG (K.). — *Microméthode colorimétrique pour le dosage du soufre dans les liquides biologiques*. Biochem. Zeitschr., **213**, 469-74 (1929) ; Chemical Abstracts, **24**, 394.
- [78] BENEDICT (S. R.). — *L'évaluation du soufre total dans l'urine*. J. Biol. Chem., **6**, 363-71 ; Chemical Abstracts, **3**, 2814.
- [79] FREAR (D. E.). — *L'adaptation de la méthode de Benedict-Denis à la détermination du soufre dans les plantes*. J. Biol. Chem. (1930), **86**, 285-9 ; Chemical Abstracts, **24**, 2485.
- [80] HOFFMAN (W. F.) et GORTNER (R. A.). — *Dosage du soufre dans les composés organiques*. J. Am. Chem. Soc., **45**, 1033-6 (1923) ; Chemical Abstracts, **17**, 2544.
- [81] FEDERER (M.). — *Oxydation des substances contenant du soufre avec le chlorate de potassium et l'acide chlorhydrique*. Zeitschr. Physiol. Chem., **94**, 128-31 (1915) ; Chemical Abstracts, **9**, 2919.
- [82] DE JONG (D. J.). — *La détermination quantitative du soufre total dans les substances végétales*. Gröningen Chem. Weekblad (1915), **12**, 626-34 ; Chemical Abstracts, **9**, 2745.

- [83] DENIGÈS (G.). — *Traité de chimie analytique*, **2**, 39 et 34-5.
- [84] BEUDANT, DAGUIN et RIVOT. — *Rapport sur un travail de MM. Rivot, Beudant et Daguin sur l'emploi du chlore dans les analyses*. C. R. (1853, 2^e semestre), **37**, 835.
- [85] FRAENKEL (A.). — *La détermination du soufre, du phosphore et du silicium dans l'acétylène*. J. Gasbel, **51**, 431-5, et Zeitschr. Calciumcarbid-Fabrik, Acetylen u. Kleinbeleucht., 12, n° 4; Chemical Abstracts, **3**, 1587.
- [86] DICKERTS (M.). — *Détermination du soufre dans le gaz de houille*. Gas World, **57**, 755; Chemical Abstracts, **7**, 547, et J. Gasbel., **54**, 182-3; Chemical Abstracts, **5**, 1989.
- [87] BOSSHARDT (E.) et HORST (C.). — *Recherches sur la détermination du soufre dans le gaz d'éclairage par la méthode de Dickerts*. J. Gasbel., **55**, 1093-4; Chemical Abstracts, **7**, 2108.
- [88] PIETERS (H. A. J.). — *Dosage du soufre dans le gaz d'éclairage*. Zeitschr. Anal. Chem., **80**, 12-20 (1930); Chemical Abstracts, **24**, 2577.
- [89] STEINKAMP (J. H.). — *Dosage du soufre dans le gaz d'éclairage*. Het Gas, **50**, 149 (1930); Chemical Abstracts, **24**, 3630.
- [90] MÜLLER (W. J.), HILLER (H.) et KLAUDE (E.). — *Méthode d'application générale pour la détermination du soufre combustible dans les combustibles*; Brennstoff Chem., **13**, 145-6 (1932); Chemical Abstracts, **26**, 3645.
- [91] HECZKO (A.). — *Dosage du soufre dans les pyrites*. Zeitschr., Anal. Chem., **51**, 1-14 (1912); Chemical Abstracts, **6**, 2046 et Zeitschr., Anal. Chem., **50**, 748-53 (1911); Chemical Abstracts **6**, 583.

- [92] WARUNIS (T. ST.). — *Méthode pour la détermination du soufre total dans le charbon*. Zeitschr. Anal. Chem., **50**, 270-2 ; Chemical Abstracts, **5**, 3024.
- [93] BAY (I.). — *Sur un nouveau procédé de dosage du soufre dans les matières organiques*. C. R. (1908), **146**, 333.
- [94] WAGNER (A.). — *Une nouvelle modification de la méthode de Henriquez pour le dosage du soufre dans le caoutchouc*. Gummitz, **21**, 552 ; Chemical Abstracts, **1**, 1327, et *Sur le dosage du soufre dans le caoutchouc*, Gummitz, **21**, 657 ; Chemical Abstracts, **1**, 1775.
- [95] MUNRO (A. M.). — *Nouvelle méthode rapide pour le dosage du soufre dans les composés du caoutchouc*. India Rubber World (1920), **62**, 426 ; Chemical Abstracts, **14**, 1908.
- [96] BERTRAND (G.) et SILBERSTEIN (L.). — *Sur le dosage du soufre dans la terre*. Bull. Soc. Chim., **41**, 950 (1927).
- [97] MOREL (A.) et SISLEY (P.). — *Sur la présence de soufre organique dans les soies naturelles*. Bull. Soc. Chim. (1927), **41**, 294.
- [98] GASPARINI (O.). — *Oxydation électrolytique dans l'analyse quantitative*. Chem. Zeit. (1907), **31**, 641 ; Chemical Abstracts, **2**, 238.
- [99] RUPPIN (E.). — *La précipitation des sulfates sous forme de sulfate de baryum*. Chem. Zeit (1910), **34**, 1201 ; Chemical Abstracts, **5**, 1037.
- [100] HUYBRECHTS (M.). — *La détermination de l'acide sulfurique et du soufre dans les pyrites*. Bull. Soc. Chim. Belge, **24**, 177-98 (1910) ; Chemical Abstracts, **4**, 2247.
- [101] KOELSCH (H.). — *Précipitation du sulfate de baryum en présence de fer*. Chem. Zeit. (1919), **43**, 117 ; Chemical Abstracts, **13**, 2652.

- [102] KRIEBLE (V. K.) et MANGUM (A. W.). — *Dosage des sulfates dans une solution concentrée d'électrolytes et du soufre dans les aliments*. J. Am. Chem. Soc. (1919), **41**, 1317-28 ; Chemical Abstracts, **13**, 2322.
- [103] BALAREF (D.). — *Le dosage de l'acide sulfurique sous forme de sulfate de baryum ; Renseignements concernant l'existence d'un complexe baryum-acide sulfurique*. Zeitschr. Anorg. Allgem. Chem. (1922), **123**, 69-82 ; Chemical Abstracts **15**, 3831, et *Les causes d'erreur dans la précipitation du sulfate de baryte*. Zeitschr. Anal. Chem. (1928), **72**, 303-6 ; Chemical Abstracts, **22**, 924.
- [104] THANHEISER (G.) et DICKENS (P.). — *Les effets de l'agitation sur diverses réactions de précipitation*. Arch. Eisenhüttenw., **2**, 275-81 (1929) ; Chemical Abstracts, **23**, 4905.
- [105] EIGENBERGER (E.). — *Adsorption colloïdale dans l'analyse quantitative : la microdétermination du soufre dans les substances organiques par la méthode de F. Pregl*. Zeitschr. Anal. Chem. (1926), **68**, 220-31 ; Chemical Abstracts, **20**, 2629.
- [106] TYKOË (B.) et STREIT (J.). — *Dosage turbidimétrique du soufre dans le charbon*. Paliva a Topeni (1927), **9**, 133-5 ; Chemical Abstracts, **22**, 4225.
- [107] RAIZISS (G. W.) et DUBIN (H.). — *Méthode volumétrique pour le dosage du soufre total de l'urine*. J. Biol. Chem. (1914), **18**, 297-303 ; Chemical Abstracts, **8**, 3312.
- [108] DEAN (P. M.) et WATTS (O. O.). — *Détermination du soufre au moyen d'une titration thermométrique*. J. Am. Chem. Soc. (1924), **46**, 855-8 ; Chemical Abstracts, **18**, 1448.

- [109] KAHANE (E.) et KAHANE (M^{me} E.). — C. R. (1934), **198**, 372.
- [110] CUNINGHAM (E.A.). — *Méthode de titration pour le dosage du soufre dans le charbon*. Chem. Eng. **14**, 287 ; Chemical Abstracts, **5**, 3333.
- [111] BAUZIL (L.). — *Dosage du soufre, phosphore, carbone dans les tissus et liquides de l'organisme*. Thèse de Pharmacie, Toulouse (1918).

TABLE DES MATIÈRES

AVANT-PROPOS	9
INTRODUCTION	11
CHAPITRE PREMIER. — Résumé des principales méthodes de dosage du soufre utilisées depuis 1907.....	
A) <i>Oxydation du soufre</i>	13
I. — Par voie sèche.....	13
II. — Par voie humide.....	43
III. — En combinant les deux voies.....	69
IV. — En utilisant un phénomène physique..	78
B) <i>Dosage du soufre oxydé à l'état d'acide sul-</i> <i>furique</i>	79
I. — Par précipitation à l'état de sulfate de baryte	80
II. — Par précipitation à l'état de sulfate de benzidine insoluble.....	91
III. — En utilisant une réaction colorimétrique de la benzidine.....	94
IV. — Par la méthode de A. Boivin.....	96
V. — En utilisant un phénomène physique..	96
CHAPITRE II. — Recherches personnelles sur l'applica- tion de la méthode nitro-perhydrique au dosage du soufre dans quelques produits pharmaceutiques...	
I. — Description de la technique employée.	98
II. — Expériences sur l'allylsulfurée ou thio- sinamine	106

III. — Expériences sur le gaïacolsulfonate de potassium ou thiocol.....	108
IV. — Expériences sur le mercurothiopropanol-sulfonate de sodium.....	110
V. — Expériences sur l'acétone-diéthylsulfone ou sulfonal.....	112
VI. — Expériences sur le méthylsulfonal ou trional	113
VII. — Expériences sur le chlorure de diamino-tétraméthylthiodiphénylamine ou bleu de méthylène	114
CONCLUSIONS	117
BIBLIOGRAPHIE	119



BOSC FRÈRES, M. & L. RIOU

00 00 IMPRIMEURS - ÉDITEURS 00 00

00 42, QUAI GAILLETON, 42 00

00 00 00 00 LYON 00 00 00 00



